F 1130/1

040057

# BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC BUCUREȘTI

## SERIA CHIMIE

TOMUL XLVI–XLVII 1984–1985

## COMITETUL DE REDACȚIE

REDACTOR RESPONSABIL: Academician *Radu Voinea*
MEMBRII: Prof. dr. ing. *Constantin Bălă* (redactor responsabil adjunct); Conf. dr. ing. *Cornel Berbente*; Prof. dr. docent *Gheorghe Buzdugan*, membru corespondent al Academiei R. S. România; Prof. dr. ing. *Ioan Carabogdan*; Prof. dr. ing. *Sergiu Călin* (secretar științific); Prof. dr. docent *Virgil Constantinescu*; Prof. dr. docent *Felicia Cornea*; Prof. dr. ing. *Alexandru Dănescu*; Prof. dr. docent *Traian Demian*; Prof. dr. ing. *Gleb Drăgan*; Prof. dr. ing. *Octavian Floarea*; Prof. dr. ing. *Julieta Florea*; Prof. dr. ing. *Nicolae Geru*; Prof. dr. ing. *Berthold Grünwald*; Prof. dr. *Ion Grădișteanu*; Prof. dr. ing. *Gheorghe Hortopan*; Prof. dr. ing. *Moise Ienciu*; Prof. dr. ing. *Vlad Ionescu*; Prof. dr. ing. *Adelaida Mateescu*; Prof. ing. *Jean Moncea*; Prof. dr. ing. *Nicolae Murguleț*; Prof. dr. docent *Florea Oprea*; Prof. dr. ing. *Aurel Oprean*; Prof. dr. ing. *Mircea Petrescu*; Prof. dr. ing. *Ion Popescu*; Prof. dr. ing. *Mircea Postelnicescu*; Conf. dr. ing. *Mircea Radeș*; Conf. dr. ing. *Sorin Roșca*; Prof. dr. ing. *George Rulea*; Prof. dr. ing. *Marcel Segărceanu*; Prof. dr. ing. *Alexandru Spătaru*; Prof. dr. *Octavian Stănășilă*; Prof. dr. ing. *Voicu Tache*; Prof. dr. docent *Ion Teoreanu*; Prof. dr. docent *Andrei Țugulea*; Prof. dr. ing. *Silvia Vacu*; Prof. dr. docent *Rodica Vîlcu*.



**Editor**: Institutul Politehnic București.
Splaiul Independenței 313, Tel. 31.40.10. România, Căsuța poștală 2356

Readers from abroad can get subscriptions for this newspaper through
ROMPRESFILATELIA, Import export press, P.O. Box 12-201, Telex 10376
Calea Griviței 62—64, Bucharest, ROMANIA

# Sumar


M. Rebenciuc

**Relaţii şi operaţii neomogene într-o categorie** . . . . . 8

M. Geanău

**Cîteva proprietăţi ale toposului G-obiectelor (l. franceză)** . . . . . 17

Ana Enache, Iuliana Cuculescu, Rodica Bena

**Determinarea gradului de ordonare a unui colorant într-un cristal lichid colesteric compensat** . . . . . 25

Rodica Vilcu, V. Langshaw, Zoica Cenuşe

**Echilibrul lichid vapori izoterm al sistemului metanol-acetonitril** . . . . . 32

I. Teoreanu

**Interpretări pe baza relaţiilor acid-bază ale influenţei microadaosurilor cu fluor asupra cristalizării constituenţilor mineralogici ai clincherului de ciment portland (l. engleză)** 42

Constanţa Gheorghiu, Cornelia Guran, Ioana Jitaru

**Studiul unor combinaţii complexe analogi ai sării Reinecke** . . . . . 47

Ortansa Landauer, Cornelia Mateescu, Olga Iulian, F. Adnan

**Efectul inhibitor de coroziune al unor săruri cuaternare de amoniu în soluţii de acid clorhidric** . . . . . 56

Maria Brezeanu, Olimpia Zdrafcu

**Combinaţii complexe polinucleare ale molibdenului (V). Combinaţii complexe polinucleare conţinînd molibden (V) şi bismut(III)** . . . . . 64

Th. Bădescu, C. Pătroescu, Ecaterina Rusu

**Caracterizarea fizico-chimică a unor caolinuri, în vederea obţinerii unor sortimente de uz cosmetic şi farmaceutic prin innobilare** . . . . . 72

Gherghina Tudorache, M. Belcu, I. Negoiţă, Nicoleta Grigorescu

**Valorificarea potasiului din apa de mare** . . . . . 81

G. C. Constantinescu, Nelly Demian, Cecilia Constantinescu

**Combinaţii complexe de $(AuBr_4)^-$ cu verde de malachit substituit (l. franceză)** . . . . . 87

Maria Negoiu, V. Şerban, Ileana Şerban, D. Negoiu

**Tehnologie pentru purificarea acidului ortofosforic** . . . . . 93

I. Mihalcea, J. Păun, S. Jipa, Diana Ilie

**Radiotermoluminescenţa unor compuşi organici** . . . . . 98

C. M. Vlădulescu, Irina Constantinescu, I. Constantinescu

**Studiul extracţiei complecşilor metalici cu acizi organofosforici monobazici (l. engleză)** . . 107

Viorica Cimpu, Aurelia Meghea, Ioana Jitaru

**Tiocianatocombinaţii ale Fe şi Co cu romergan** . . . . . 111

V. Dumitrescu, Nina Dumitrescu

**Determinarea spectrofotometrică a U(VI) cu reactivi polifenolici 4-propionilpirogalol şi 4-butirilpirogalol** . . . . . 118

Luminița Vlădescu, Gheroghița Grosariu
**Studiul spectrofotometric al sistemului Fe(III)-acid gallic** . . . . . 124

I. Sebe, Liliana Preoteasa, D. Ionescu
**Coloranți derivați de la acidul 3, 4, 9, 10-perilentetracarboxilic** . . . . . 130

Constanța Gheorghiu, M. Chircă, E. Chiru
**Contribuții la chimia ciclofosfazenelor. II. Efectul unor catalizatori asupra reacției de amonoliză a pentaclorurii de fosfor** . . . . . 138

D. Negoiu, Maria Negoiu
**Combinații complexe cu oxo-tritiofosfați** . . . . . 146

Gh. Constantinescu, Cecilia Constantinescu, Elena Huțanu
**Studiul reacțiilor dintre astrazonblau 5 GL și anioni complecși ai Ga(III), In(III), Tl(III), Fe(III), Au(III)** . . . . . 150

V. Brânzoi, S. Sternberg, Mara Dorina
**Mecanismul electrooxidării acidului sulfanilic în soluți acide și neutre** . . . . . 155

M. Andruh, Maria Brezeanu
**Proprietăți optice ale unor noi combinații complexe polinucleare ale Co(II) și Fe(II) cu 4,4'-dipiridil** . . . . . 162

D. Wang, V. Em. Sahini
**Complecși ai fenoxi-anilinelor (I. engleză)** . . . . . 167

Veturia Ghederim, N. Frank, Sz. Lanyi, Irina Constantinescu, I. Constantinescu
**Valorificarea nămolurilor separate la epurarea apelor uzate provenite de la acoperiri galvanice** . . . . . 172

H. Bingyong, C. Dequan, C. Oprescu, Margareta Tomescu, Gh. Hubcă, M. Dimonie
**Mecanismul polimerizării cu deschidere de ciclu al cicloolefinelor (I. engleză)** . . . . . 179

Ileana Șerban, V. Șerban
**Cationul iridiului (I), $[Ir(CH_3CN)(CO)(PBz_3)_2]^+$ și cîteva reacții ale acestuia** . . . . . 191

Cornelia Guran, Ioana Jitaru
**Săruri de biguanidoniu ale acidului Reinecke** . . . . . 195

V. Dumitrescu, Nina Dumitrescu
**Studiul spectrofotometric al complexului W(VI) cu 4-propionilpirogalol** . . . . . 202

**Recenzii** . . . . . 206

# Summary


M. Rebenciuc
**Non-homogeneous Relations and Operations in a Category** . . . . . 8

M. Geanău
**Some Properties of G-objects Topoy** . . . . . 17

Ana Enache, Iuliana Cuculescu, Rodica Bena
**The Determination of the Orientational Order of a Dyestuff in a Compensated Cholesteric Liquid Crystal** . . . . . 25

Rodica Vilcu, V. Langshaw, Zoica Cenuşe
**The Izothermal Variation in Methanol-Acetonytril System** . . . . . 32

I. Teoreanu
**Interpretation Based on Acid-Base Relationships Regarding the Influence of Added Fluorine Compounds on the Crystallization of Portland Cement Clinker Constituents** 42

Constanţa Gheorghiu, Cornelia Guran, Ioana Jitaru
**Coordination Compounds, Analogous of Reinecke Salt** . . . . . 47

Ortansa Landauer, Cornelia Mateescu, Olga Iulian, F. Adnan
**Quaternary Ammonium Salts Used as Corrosion Inhibitors** . . . . . 56

Maria Brezeanu, Olimpia Zdrafcu
**Molybdenum (V) Polynuclear Complex Compounds** . . . . . 64

Th. Bădescu, C. Pătroescu, Ecaterina Rusu
**The Chemical and Physical Caracterization of Some Kaolins** . . . . . 72

Gherghina Tudorache, M. Belcu, I. Negoiţă, Nicoleta Grigorescu
**The Potassium Extraction from the Sea Water** . . . . . 81

G. C. Constantinescu, Nelly Demian, Cecilia Constantinescu
**Complex Combinations of $(AuBr_4)^-$ with Mountain Green** . . . . . 87

Maria Negoiu, V. Şerban, Ileana Şerban, D. Negoiu
**Technology for Ortophosphoric Acid Purification** . . . . . 93

I. Mihalcea, J. Păun, S. Jipa, Diana Ilie
**Radiothermoluminescence of Some Organic Compounds** . . . . . 98

C. M. Vlădulescu, Irina Constantinescu, I. Constantinescu
**The Study of the Metal Complexes Extraction by the Monobasic Organic Phosphorous Acids** . . . . . 107

Viorica Cimpu, Aurelia Meghea, Ioana Jitaru
**Fe and Co Thiocyanic Complexes with Phenergan** . . . . . 111

V. Dumitrescu, Nina Dumitrescu
**The Spectrophotometric Determination of U(VI) with Polyphenolic Reagents 4-propionylpirogalol and 4-butirylpirogalol.** . . . . . 118

Luminiţa Vlădescu, Gheorghiţa Grosariu
**Spectrophotometric Study of the System Fe(III)-Gallic Acid** . . . . . 124

I. Sebe, Liliana Preoteasa, D. Ionescu
**Dyes Derived from 3, 4, 9, 10-Perilentetracarboxylic Acid** . . . . . 130

Constanța Gheorghiu, M. Chircă, E. Chiru
**Contributions to the Cyclophosphazenes Chemistry** . . . . . 138

D. Negoiu, Maria Negoiu
**Complex Combinations with Oxo-Trithiophosphates** . . . . . 146

Gh. Constantinescu, Cecilia Constantinescu, Elena Huțanu
**The Study of the Reaction of Bazic Dyestuff Astrazonblau 5GL with Complex Anions of the Ga(III), In(III), Tl(III), Au(III), Fe(III)** . . . . . 150

V. Brânzoi, S. Sternberg, Mara Droina
**The Mechanism of Electrooxidation of Sulphanilic Acid in Neutral and Acid Solutions.** . . 155

M. Andruh, Maria Brezeanu
**Optical Properties of Some New Polynuclear Coordination Compounds of Co(II)and Fe(II) with 4,4'-Dipyridil** . . . . . 162

D. Wang, V. Em. Sahini
**Charge Transfer Complexes of Some Substituted Phenoxy-Anilines** . . . . . 167

Veturia Ghederim, N. Frank, Sz. Lanyi, Irina Constantinescu, I. Constantinescu
**The Valorification of the Sludge Separated at the Waste Water Treatment Resulted from Galvanic Coaling** . . . . . 172

H. Bingyong, C. Dequan, C. Oprescu, Margareta Tomescu, Gh. Hubcă, M. Dimonie
**Ring-Opening Polymerization of Cyclo-Olefins i Metathetical Mechanism** . . . . . 179

Ileana Șerban, V. Șerban
**The Iridium(I) Cation, $[Ir(CH_3CN)(CO)(PBz_3)_2]^+$ and Some of its Reactions** . . . . . 191

Cornelia Guran, Ioana Jitaru
**The Biguanidonium Saltz of the Reinecke Acid** . . . . . 195

V. Dumitrescu, Nina Dumitrescu
**The Spectrophotometric Study of the Complex of W(VI) with 4-Propionylpirogalol** . . . . 202

**Books** . . . . . 206

# SCIENTIFIC RESEARCH IN THE POLYTECHNIC INSTITUTE OF BUCHAREST

*With its 26.500 undergraduates and Ph.D students, as well as 1 500 teaching staff working in 12 faculties and 55 departments, the Polytechnic Institute of Bucharest has always been the largest higher education institution in Romania. In fact, from the first engineering courses taught in Romanian, organized in 1818 by the scholar Gheorghe Lazăr, the long succession of engineering schools and of their graduates has only confirmed the technical capacity and inclination of our country and its capital. The distance covered from the former National School of Bridges and Roads, which celebrated its centenary in 1981, to the present day citadel, can be viewed as the ascending line joining aspiration to fulfilment. The admiration for their brilliant forerunners is a strong incentive to present day disciples to rise to the challenge of the contemporary technical and scientific revolution.*

*The novel, revolutionary principle of the integration of education with research and production, worked out by Comrade Nicolae Ceaușescu, the president of our country, underlies the whole process of education and training our students for work, through work.*

*The necessary blending of scientific creation and industrial production in the education and training of engineers has been generalized notionwide, in keeping with the provisions of the laws in force at present. A wide spectrum training of specialist enables them to cope with the problems raised every day by the information explosion and the spectacular changes in the national economy. Thus, in the last few years only, new educational structures have been set up directly in response to the demands made by industry. This has resulted in the emergence of new lines of specialization such as : production of coke and coal products special purpose metallurgical products, robotics, biochemistry, chemical equipment and engineering, welding technology and equipment, etc.*

*Professors and students are directly involved together with specialists from research and industry in the solution of highly important problems such as : mechanization and automation of operations in hot sections, widening of the range of materials used in microelectronics, nuclear power engineering and aeronautics, development of high performance machines, of control and computer equipment, of industrial robots etc.*

*The main targets of research, as well as of design and microproduction activities in different engineering fields focus on topics put forward by our economy, which require the setting up of joint teams of specialists from different fields, who will follow up the respective project until it is actually applied in industry. The Polytechnic teaching staff and students have worked on many such important projects, for example: integrated circuit grids, aluminium and gold wire drawing technologies, high speed steels with low contents of expensive or scarce elements, titan and zirconium alloys used in nuclear power engineering, technologies used to obtain high purity chemical*

*compounds, the study of the processes involved in starting synchronous motors driving turbocompressors, the reduction of energy consumption in pumping stations used for irrigations of hydrotransport in mines, control systems for industrial robots, new technologies for electronic components and devices, techniques to eliminate hydrocarbon addition by coal gasification used to sustain combustion in burning bituminous schists, design of special machine-tools, new technologies and modulated devices for high quality processing and testing, high performance farming equipment, production of synthetic elastomers by open ring polymerization of cyclopentadiene, microcomputers, microwave digital relays, interactive graphical systems for computer aided design etc.*

*In embarking upon the solution of high priority projects required by the national economy, research teams start from the topics included in the national plan for scientific research, technological development and the implementation of technical and scientific progress, coordinated by the National Council for Science and Technology, led by academician Elena Ceaușescu, BSc, PhD, vice-prime minister of the government and brilliant, world famous scientist. At the same time, long term fundamental research is encouraged in order to carry on and develop lines of research already pursued in our institute for a long time.*

*The Polytechnic Institute has greatly contributed to industrial development through research and the design of computing equipment, of different devices and installations. But of the various products being manufactured at present or just taken over by industry mention can be made of traffic monitoring equipment, M 18, M 118 and M 216 microcomputers, AMIC and Personal microcomputers, equipment for psychotechnical investigations, complex installations for poultry batteries, the DIALISP artificial intelligence machine, the DELTA microwave digital relay and many others. Of significant importance is the design and construction of an automatic line for chill casting, of test stands, sugar diffusion installations, technological aggregates, industrial robots, dimensional control devices, measuring and control equipment etc.*

*The Polytechnic Institute is the organizer of a large number of national and international scientific meetings, a few of the most recent being The National Conference on Power Engineering, The V$^{th}$ National Conference on Industrial Automatic and Information Systems, The 3$^{rd}$ Symposium on Microwave Technology, The 2$^{nd}$ Colloquium on Water Treatment Equipment, The Symposium on Electrical Machines Associated with Static Converters, The V$^{th}$ National Conference on Machine-Tools, The III$^{rd}$ National Conference on Precision Mechanics, The National Conference on Chemistry and Chemical Engineering, The III$^{rd}$ National Symposium on Industrial Robots.*

***In the last three years, 110 teaching staff and 60 foreign citizens have been awarded doctoral degrees in the Polytechnic, in one of the 50 specialities listed for this degree.***

***By dealing with a wide range of problems, the scientific work carried on in the Polytechnic is an active factor in the promotion of scientific progress in our country. The importance of the part played by our teaching staff in the solution of research projects stemming from economic requirements is reflected in the 600 contract-based projects completed in 1984 alone.***

*The Polytechnic Bulletin is published yearly in 9 different issues: Electrical Engineering, Electronics, Control Engineering and Computers, Power Engineering, Mechanics, Machine Construction, Transport-Aerospace Engineering, Chemistry, Metallurgy, which are a sequel to the old periodicals: "Bulletin de Mathématiques et de Physique pures et appliquées", "Bulletin of the Polytechnic of Bucharest" and "Bulletin of the Gheorghe Gheorghiu-Dej Polytechnic of Bucharest". Among the contributors to the first issue in 1929 are Dan Barbilian, Elie Carafoli, Grigore Moisil, Octav Onicescu, Dimitrie Pompeiu, Gheorghe Țițeica, C. Vasilescu-Karpen.*

*The materials published in the Bulletin derive, first of all, from the results of the research carried out by the teaching staff of the Polytechnic, in collaboration with specialists from research institutes, from industry or from different scientific institutions. The students research papers are published side by side with those of their professors or of foreign academics. Complete collections of the Bulletin of the Polytechnic Institute of Bucharest exist both in our country and in well known foreign institutions, which testifies to the interest it anrises at home and abroad. It is our hope that this interest will continue to grow in the future.*

*prof. Voicu Tache, MSc. Ph. D*
*Rector of the Polytechnic Institute of Bucharest*

C.Z.: 512.53

# RELAȚII ȘI OPERAȚII NEOMOGENE ÎNTR-O CATEGORIE

M. REBENCIUC*

**În prezentul articol se definesc relațiile și operațiile neomogene n-are într-o categorie și se stabilesc condițiile în care definițiile date sînt echivalente.**
**Pe mulțimea relațiilor astfel constituită se definesc relații și operații uzuale în Ens (categoria mulțimilor) și altele noi și se examinează pentru unele existența și cîteva proprietăți care nu depind de aritatea relațiilor.**

## 1. Definiții echivalente ale relațiilor și operațiilor neomogene într-o categorie

Fie $\mathscr{C}$ o categorie mică ($|\mathscr{C}|$ este mulțime), $h_A : \mathscr{C}^\circ \to$ Ens prefasciculul definit pe obiecte prin $h_A(X) = \mathscr{C}(X, A)$, $X \in |\mathscr{C}|$ și pe morfisme prin $h_A(f)(g) = gf$, $g \in \mathscr{C}(Y, A)$, $f \in \mathscr{C}(X, Y)$.

**Definiția 1.1.** O relație neomogenă $n$-ară ($n \in \mathbb{N}^*$) pe obiectele $A_1, \ldots, A_n$ este un subfunctor $\bar{R}$ al functorului $h_{A_1} \times \ldots \times h_{A_n}$.

Dacă $\bar{R}$ este un functor reprezentabil, se spune că $\bar{R}$ este o relație reprezentabilă pe obiectele $A_1, \ldots, A_n$.

**Observația 1.2.** $\bar{R}$, $h_{A_1} \times \ldots \times h_{A_n} \in \hat{\mathscr{C}} =$ Fonct ($\mathscr{C}^\circ$, Ens) (categoria prefasciculelor de mulțimi pe $\mathscr{C}$). $\bar{R}$ este un subprefascicul al lui $h_{A_1} \times \ldots \times h_{A_n}$, adică pentru orice $X \in |\mathscr{C}|$, $\bar{R}(X) \subseteq (h_{A_1} \times \ldots \times h_{A_n})(X) = h_{A_1}(X) \times \ldots \times h_{A_n}(X)$, iar aplicațiile de incluziune canonică $i \times : \bar{R}(X) \hookrightarrow h_{A_1}(X) \times \ldots \times h_{A_n}(X)$ sînt componentele unui monomorfism functorial $\bar{R} \hookrightarrow h_{A_1} \times \ldots \times h_{A_n}$. Rezultă că relația $\bar{R}$ este compatibilă cu compunerea la dreapta a morfismelor, adică dacă $(u_1, \ldots, u_n) \in \bar{R}(X)$, $X \in |\mathscr{C}|$, atunci pentru orice $f \in \mathscr{C}(Y, X)$ avem $(u_1 f, \ldots, u_n f) \in \bar{R}(Y)$ (și reciproc, ultimul enunț implică existența monomorfismului functorial $\bar{R} \hookrightarrow h_{A_1} \times \ldots \times h_{A_n}$).

**Definiția 1.3.** Fie $\mathscr{C}$ o categorie, $A_1, \ldots, A_n \in |\mathscr{C}|$ ($n \in \mathbb{N}^*$). Dacă produsul direct (finit) $A_1 \times \ldots \times A_n$ există, o relație neomogenă $n$-ară pe obiectele $A_1, \ldots, A_n$ este un subobiect $r : R \hookrightarrow A_1 \times \ldots \times A_n$ al lui $A_1 \times \ldots \times A_n$.

**Observația 1.4.** Darea unei relații $r : R \hookrightarrow A_1 \times \ldots \times A_n$ pe obiectele $A_1, \ldots, A_n$ (conform Definiției 1.3) este echivalentă cu darea morfismelor $r_{A_i} : R \to A_i$, $i \in \{1, \ldots, n\}$, astfel încît morfismul canonic (indus) $\langle r_{A_1}, \ldots, r_{A_n} \rangle : R \to A_1 \times \ldots \times A_n$ (unicul morfism din $\mathscr{C}(R, A_1 \times \ldots \times A_n)$ pentru care $p_i \langle r_{A_1}, \ldots, r_{A_n} \rangle = r_{A_i}$, $i \in \{1, \ldots, n\}$) să fie monomorfism.

* Asist., Catedra matematici II

**Teorema 1.5** Dacă $\mathscr{C}$ este o categorie mică astfel încît pentru $A_1, \ldots, A_n \in |\mathscr{C}|$ $(n \in \mathbb{N}^*)$ produsul direct (finit) $A_1 \times \ldots \times A_n$ există, darea unei relații neomogene $n$-are reprezentabile pe obiectele $A_1, \ldots, A_n$ conform Definiției 1.1. este echivalentă cu darea relației conform Definiției 1.3.

**Demonstrație** Dîndu-se relația neomogenă $n$-ară reprezentabilă pe obiectele $A_1, \ldots, A_n$ conform Definiției 1.1., cu $i : \bar{R} \hookrightarrow h_{A_1} \times \ldots \times h_{A_n}$, aceasta se obține conform Definiției 1.3., $r : R \hookrightarrow A_1 \times \ldots \times A_n$ dacă în asocierea de definiție a functorului lui Yoneda $h : \mathscr{C} \to \mathscr{C}^{\wedge}$,

$$\begin{array}{ccc} R & \sim\!\!\longrightarrow & h_R \\ {\scriptstyle r}\downarrow & & \downarrow{\scriptstyle h_r} \\ A_1 \times \ldots \times A_n & \sim\!\!\to & h_{A_1 \times \ldots \times A_n} \end{array}$$

$h_r : h_R \hookrightarrow h_{A_1 \times \ldots \times A_n}$ este monomorfism functorial (deoarece $h$ este deplin fidel, ceea ce implică existența în mod unic a morfismului $r$ pentru $h_r$ dat precum și reflectarea monomorfismului functorial $h_r$). Monomorfismul $h_r$ se poate obține prin compunerea monomorfismului functorial $i : \bar{R} \hookrightarrow h_{A_1} \times \ldots \times h_{A_n}$ cu două izomorfisme functoriale :

$$h_r = h_R \xrightarrow[\sim]{\varphi^{(r_{A_1}, \ldots, r_{A_n})}} \bar{R} \overset{i}{\hookrightarrow} h_{A_1} \times \ldots \times h_{A_n} \overset{\theta}{\underset{\sim}{\hookrightarrow}} h_{A_1 \times \ldots \times A_n}$$

unde $\varphi^{(r_{A_1}, \ldots, r_{A_n})}$ este izomorfismul corespunzător lui $(r_{A_1}, \ldots, r_{A_n})$ prin lema lui Yoneda, $\bar{R}$ fiind reprezentabil (există $R \in |\mathscr{C}|$ astfel încît $(r_{A_1}, \ldots, r_{A_n}) \in \bar{R}(R), \varphi_R^{(r_{A_1}, \ldots, r_{A_n})}(1_R) = (r_{A_1}, \ldots, r_{A_n})$), iar $\theta : h_{A_1} \times \ldots \times h_{A_n} \xrightarrow{\sim} h_{A_1 \times \ldots \times A_n}$ este izomorfismul functorial canonic definit pe componente prin $\theta_X(u_1, \ldots, u_n) = \langle u_1, \ldots, u_n \rangle, X \in |\mathscr{C}|$.

Se calculează imediat că :

$$r = (\theta i \varphi^{(r_{A_1}, \ldots, r_{A_n})})_R (1_R) = \langle r_{A_1}, \ldots, r_{A_n} \rangle.$$

Înainte de a justifica cealaltă implicație, se face

**Observația 1.6.** Deoarece componentele monomorfismului functorial $h_r$, $(h_r)_X : h_R(X) \to h_{A_1 \times \ldots \times A_n}(X)$, $X \in |\mathscr{C}|$ se definesc prin $(h_r)_X(f) = rf$, se observă că $(u_1, \ldots, u_n) \in \bar{R}(X)$ dacă și numai dacă există $f \in \mathscr{C}(X, R)$ astfel încît $\langle u_1, \ldots, u_n \rangle = rf = \langle r_{A_1}, \ldots, r_{A_n} \rangle f = \langle r_{A_1} f, \ldots, r_{A_n} f \rangle$, adică dacă și numai dacă $\langle u_1, \ldots, u_n \rangle$ se factorizează prin $r$ (în mod unic, $r$ fiind monomorfism). Implicația care s-a demonstrat se mai exprimă spunînd că monomorfismul $r : R \hookrightarrow A_1 \times \ldots \times A_n$ reprezintă relația $\bar{R}$ cu $i : \bar{R} \hookrightarrow h_{A_1} \times \ldots \times h_{A_n}$.

A doua implicație rezultă considerînd dată relația neomogenă $n$-ară pe obiectele $A_1, \ldots, A_n$, $r = \langle r_{A_1}, \ldots, r_{A_n} \rangle : R \hookrightarrow A_1 \times \ldots \times A_n$ și obținînd un functor $\bar{R} : \mathscr{C}^{\circ} \to$ Ens prin extinderea asocierii $X \rightsquigarrow \bar{R}(X)$, unde $X \in |\mathscr{C}|$, $\bar{R}(X) = \{(u_1, \ldots, u_n) \in (h_{A_1} \times \ldots \times h_{A_n})(X) / \exists f \in \mathscr{C}(X, R)$ astfel încît $\langle u_1, \ldots, u_n \rangle = rf\}$.

În particular se verifică ușor că pentru orice pereche $(X, Y)$ de obiecte din $\mathscr{C}$, aplicația $\bar{R}(X, Y) : \mathscr{C}^{\circ}(X, Y) \to$ Ens $(\bar{R}(X), \bar{R}(Y))$, $\bar{R}(g)$

$(u_1, \ldots, u_n) = (u_1 g, \ldots, u_n g)$, $g \in \mathscr{C}(Y, X)$, împreună cu asocierea de mai sus alcătuiesc un functor contravariant care are ca element universal perechea ordonată $((r_{A_1}, \ldots, r_{A_n}), R)$ $((r_{A_1}, \ldots, r_{A_n}) \in \bar{R}(R))$ deoarece, pentru orice $X \in |\mathscr{C}|$, $(u_1, \ldots, u_n) \in \bar{R}(X)$, avem $\langle u_1, \ldots, u_n \rangle = \langle r_{A_1} f, \ldots, r_{A_n} f \rangle$ așa încît $(u_1, \ldots, u_n) = \bar{R}(f)(r_{A_1}, \ldots, r_{A_n})$, cu $f \in \mathscr{C}(X, R)$ unic (vezi Observația 1.6.).

Functorul $\bar{R}$ (cu aplicația $\bar{R}(X, Y)$ neprecizată) este compatibil cu compunerea la dreapta a morfismelor, deoarece dacă $(u_1, \ldots, u_n) \in \bar{R}(X)$, $X \in |\mathscr{C}|$, atunci pentru orice $g \in \mathscr{C}(Y, X)$, $\langle u_1 g, \ldots, u_n g \rangle = \langle u_1, \ldots, u_n \rangle g = rfg$, unde $fg \in \mathscr{C}(Y, R)$ și deci $(u_1 g, \ldots, u_n g) \in \bar{R}(Y)$. Urmărind Observația 1.2., rezultă că $\bar{R}$ este o relație neomogenă $n$-ară conform Definiției 1.1.

În final, relația $\bar{R}$ (cu aplicația $\bar{R}(X, Y)$ precizată mai sus) este o relație neomogenă $n$-ară reprezentabilă (unică pînă la un izomorfism functorial).

**Observația 1.7.** În condițiile Teoremei 1.5. se notează cu $\mathrm{Rel}(A_1, \ldots, A_n)$ $(= \mathrm{Sub}(A_1 \times \ldots \times A_n)$ mulțimea relațiilor neomogene $n$-are pe obiectele $A_1, \ldots, A_n$.

Se observă că $1_{A_1 \times \ldots \times A_n} \in \mathrm{Rel}(A_1, \ldots, A_n)$, iar dacă $\mathscr{C}$ posedă un obiect final 1 (are produse directe finite, vezi [3]), atunci $\mathscr{C}(1, A_1, \times \ldots, \times A_n) \in \mathrm{Rel}(A_1, \ldots, A_n)$.

**Definiția 1.8.** O operație neomogenă $n$-ară $(n \in \mathbb{N}^*)$ pe obiectele $A_1, \ldots, A_n$ din categoria mică $\mathscr{C}$ este un morfism functorial $0 \in \mathscr{C}^\wedge(h_{A_1} \times \ldots \times h_{A_n}, h_{A_i})$, $i \in \{1, \ldots, n\}$ fixat.

**Definiția 1.9.** Fie $\mathscr{C}$ o categorie, $A_1, \ldots, A_n \in |\mathscr{C}|$ $(n \in \mathbb{N}^*)$. Dacă produsul direct (finit) $A_1 \times \ldots \times A_n$ există, o operație neomogenă $n$-ară pe obiectele $A_1, \ldots, A_n$ este un morfism $o \in \mathscr{C}(A_1 \times \ldots \times A_n, A_i)$, $i \in \{1, \ldots, n\}$ fixat.

**Teorema 1.10.** Dacă $\mathscr{C}$ este o categorie mică astfel încît, pentru $A_1, \ldots, A_n \in \mathscr{C}$ $(n \in \mathbb{N}^*)$ produsul direct (finit) $A_1 \times \ldots \times A_n$ există, darea unei operații neomogene $n$-are pe obiectele $A_1, \ldots, A_n$ conform Definiției 1.8. este echivalentă cu darea operației conform Definiției 1.9.

**Demonstrație.** Dîndu-se operația neomogenă $n$-ară pe obiectele $A_1, \ldots, A_n$ conform Definiției 1.8. $0 \in \mathscr{C}^\wedge(h_{A_1} \times \ldots \times h_{A_n}, h_{A_i})$, $i \in \{1, \ldots, n\}$ fixat, aceasta se obține conform Definiției 1.9., $o \in \mathscr{C}(A_1 \times \ldots \times A_n, A_i)$ dacă în asocierea de definiție a functorului lui Yoneda $h : \mathscr{C} \to \mathscr{C}^\wedge$,

$$\begin{array}{ccc} A_1 \times \ldots \times A_n & \sim \to & h_{A_1 \times \ldots \times A_n} \\ 0 \downarrow & & \downarrow h_0 \\ A_i & \sim \longrightarrow & h_{A_i} \end{array}$$

există morfismul functorial $h_0$ (deoarece $h$ este deplin fidel, ceea ce implică existența în mod unic a morfismului $o$). Morfismul $h_0$ se poate obține prin compunerea morfismului functorial $0 \in \mathscr{C}^\wedge(h_{A_1} \times \ldots \times h_{A_n}, h_{A_i})$ cu inversul $\theta^{-1}$ al izomorfismului functorial (canonic) $\theta : h_{A_1} \times \ldots \times h_{A_n} \xrightarrow{\sim} h_{A_1 \times \ldots \times A_n}$ definit pe componente prin $\theta_X(u_1, \ldots, u_n) = \langle u_1, \ldots, u_n \rangle$, $X \in |\mathscr{C}|$ :

$$h_0 = h_{A_1 \times \ldots \times A_n} \xrightarrow{\theta^{-1}} h_{A_1} \times \ldots \times h_{A_n} \xrightarrow{o} h_{A_i}.$$

Deoarece componentele morfismului functorial $h_o$, $(h_o)_X : h_{A_1 \times \ldots \times A_n}(X) \to h_{A_i}(X)$, $X \in |\mathscr{C}|$ se definesc prin $(h_o)_X(\langle u_1, \ldots, u_n\rangle) = o\langle u_1, \ldots, u_n\rangle$ se obține $o_X(u_1, \ldots, u_n) = (h_o\theta)_X\ (u_1, \ldots, u_n) = o\langle u_1, \ldots, u_n\rangle$, cu o dat de $o = (h_o)_{A_1 \times \ldots \times A_n}(1_{A_1 \times \ldots \times A_n}) = (o\theta^{-1})_{A_1 \times \ldots \times A_n}(1_{A_1 \times \ldots \times A_n})$.

Reciproc, dacă se dă operația neomogenă $n$-ară pe obiectele $A_1, \ldots, A_n$ conform Definiției 1.9., $o \in \mathscr{C}(A_1 \times \ldots \times A_n, A_i)$, $i \in \{1, \ldots, n\}$ fixat, aceasta se obține ca operație conform Definiției 1.8. arătînd că $o = \{o_X, X \in \mathscr{C} \mid \forall (u_1, \ldots, u_n) \in (h_{A_1} \times \ldots \times h_{A_n})(X), o_X(u_1, \ldots, u_n) = o\langle u_1, \ldots, \ldots, u_n\rangle\} \in \mathscr{C}\hat{}\,(h_{A_1} \times \ldots \times h_{A_n}, h_{A_i})$, adică pentru orice $X, Y \in |\mathscr{C}|, f \in \mathscr{C}(Y, X)$ diagrama (în Ens)

$$\begin{array}{ccc} (h_{A_1} \times \ldots \times h_{A_n})(X) & \xrightarrow{0_X} & h_{A_i}(X) \\ \downarrow{\scriptstyle (h_{A_1} \times \ldots \times h_{A_n}(f)} & & \downarrow{\scriptstyle h_{A_i}(f)} \\ (h_{A_1} \times \ldots \times h_{A_n})(Y) & \xrightarrow{0_Y} & h_{A_i}(Y) \end{array}$$

este comutativă, fapt ce rezultă din egalitățile $(h_{A_i}(f)0_X)(u_1, \ldots, u_n) = 0_X(u_1, \ldots, u_n)f = o\langle u_1, \ldots, u_n\rangle f = o\langle u_1 f, \ldots, u_n f\rangle = 0_Y(u_1 f, \ldots u_n f) = 0_Y((h_{A_1} \times \ldots \times h_{A_n})(f)(u_1, \ldots, u_n)) = (0_Y(h_{A_1} \times \ldots \times h_{A_n})(f))(u_1, \ldots, u_n)$, pentru orice $(u_1, \ldots, u_n) \in \mathscr{C}(X, A_1) \times \ldots \times \in \mathscr{C}(X, A_n)$.

**Observația 1.11.** 1°. Se spune că morfismul $o \in \mathscr{C}(A_1 \times \ldots \times A_n, A_i)$ reprezintă operația $0 \in \mathscr{C}\hat{}\,(h_{A_1} \times \ldots \times h_{A_n}, h_{A_i})$ pe $A_1, \ldots, A_n$ pentru $i \in \{1, \ldots, n\}$ fixat.

2°. Egalitatea $0_X(u_1, \ldots, u_n)f = 0_Y(u_1 f, \ldots, u_n f)$ se exprimă spunînd că operația 0 este compatibilă cu compunerea la dreapta a morfismelor.

3°. În condițiile Teoremei 1.10, se notează cu $0p(A_1, \ldots, A_n)$ mulțimea operațiilor neomogene $n$-are pe obiectele $A_1, \ldots, A_n$. Faptul că apartenența la mulțimea $0p$(Rel) a unei operații (relații) neomogene este stabilită de una din Definițiile 1.8., 1.9. (1.1.,1.3.) este o consecință a posibilității de a identifica pe $\mathscr{C}$ (pînă la o echivalență de categorii) cu subcategoria plină a lui $\mathscr{C}\hat{}$ avînd ca obiecte prefasciculele reprezentabile, dată de proprietatea functorului lui Yoneda $h : \mathscr{C} \to \mathscr{C}\hat{}$ de a fi deplin fidel.

**Observația 1.12.** Considerațiile referitoare la operațiile neomogene din mulțimea $0p(A_1, \ldots, A_n)$ se reiau în cazurile particulare remarcabile :

1°. $A_1 = \ldots = A_n = A$ (al operațiilor omogene $n$-are, pe $A$).
2°. $n = 2$, $A_1 = A_2 = A$ (al operațiilor omogene binare, pe $A$).

## 2. Relații și operații pe mulțimea relațiilor neomogene într-o categorie

**Definiția 2.1.** Fie relațiile $r_1, r_2 \in \mathrm{Rel}(A_1, \ldots, A_n)$ (date conform Definiției 1.3.). Relația $r_1$ este conținută (inclusă) în relația $r_2$, $r_1 \subseteq r_2$ dacă monomorfismul $r_1$ se factorizează prin monomorfismul $r_2$.

Analog se definește $\subseteq$ pentru Definiția 1.1., cu remarca incluziunii (în Ens) $\bar{R}_1(X) \subseteq \bar{R}_2(X)$, pentru orice $X \in |\mathscr{C}|$, dacă $\bar{R}_1 \subseteq \bar{R}_2$.

**Definiția 2.2.** Fie relațiile $r_1, r_2 \in \mathrm{Rel}\ (A_1, \ldots, A_n)$ (date conform Definiției 1.3.). Relația $r_1$ este egală cu relația $r_2$, $r_1 = r_2$, dacă $r_1 \subseteq r_2$ și $r_2 \subseteq r_1$.

Analog se definește $=$ pentru Definiția 1.1., cu remarca egalității (în Ens) $\bar{R}_1(X) = \bar{R}_2(X)$, pentru orice $X \in |\mathscr{C}|$, dacă $\bar{R}_1 = \bar{R}_2$.

**Observația 2.3.** 1°. Conform Definiției 2.2., dacă $r_i \in \mathrm{Rel}\,(A_1, \ldots, A_n)$, $r_i : R_i \rightarrowtail A_1 \times \ldots \times A_n$, $i \in \{1, 2\}$, $r_1 = r_2$, atunci $R_1 \simeq R_2$ ($R_1$ și $R_2$ sînt obiecte izomorfice din $\mathscr{C}$). Într-adevăr, din faptul că $r_1 = r_2 f_2$, $r_2 = r_1 f_1$ rezultă că $f_1 f_2 = 1_{R_1}$, $f_2 f_1 = 1_{R_2}$ și deci $r_1$ și $r_2$ generează același subobiect. 2°. ($\mathrm{Rel}(A_1, \ldots, A_n) \subseteq$) este o mulțime parțial ordonată).

**Definiția 2.4.** Se numește intersecție a unei mulțimi de relații $\{r_i\}_{i \in I} \subset \subset \mathrm{Rel}(A_1, \ldots, A_n)$ o relație $r \in \mathrm{Rel}\,(A_1, \ldots, A_n)$ notată $\cap\, r_i$ astfel încît pentru fiecare indice $i \in I$, $r \subseteq r_i$ și orice morfism $f \in \mathscr{C}(X, A_1 \times \ldots \times A_n)$ care se factorizează prin fiecare monomorfism $r_i$ se factorizează în mod unic prin monomorfismul $r$. Dacă $I$ este o mulțime finită, atunci relația $r$ se mai numește intersecție finită. Analog se definește intersecția (intersecția finită) unei mulțimi (mulțimi finite) de relații neomogene pentru Definiția 1.1., cu remarca egalității (în Ens) $(\cap\, \bar{R}_i)(X) = \cap\, \bar{R}_i(X)$, pentru orice $X \in \mathscr{C}$, dacă $\cap\, \bar{R}_i$ este intersecția (intersecția finită) mulțimii (mulțimii finite) de relații $\{\bar{R}_i\}$.

**Observația 2.5.** Dacă $\mathscr{C}$ are intersecții (intersecții finite), adică există intersecția (intersecția finită) oricărei mulțimi (mulțimi **finite**) de subobiecte ale oricărui obiect din mulțimea $|\mathscr{C}|$, atunci în **particular** orice mulțime (mulțime finită) de relații neomogene $n$-are pe n obiecte **arbitrare** ($n \in \mathbb{N}^*$ arbitrar) are intersecție (intersecție finită).

**Observația 2.6.** Orice mulțime (în particular finită) de relații neomogene $n$-are pe $n$ obiecte arbitrare ($n \in \mathbb{N}^*$ arbitrar) are intersecție (intersecție finită) într-o categorie mică $\mathscr{C}$. Afirmația rezultă din Definiția 2.4. (în care se folosește Definiția 1.1.), Observația 2.5., Propoziția „Orice mulțime de subfunctori $\{u^i : F_i \to F\}$ (cu $u^i$ monomorfism functorial care se calculează „argument cu argument") ai unui functor $F : \mathscr{D} \to \mathscr{D}'$ are intersecție dacă $\mathscr{D}'$ are limite proiective" și Propoziția „Ens are limite proiective" (vezi [2]).

**Definiția 2.7.** Fie relațiile $r_1 \in \mathrm{Rel}(A_1, \ldots, A_n)$, $r_1 : R_1 \rightarrowtail A_1 \times \ldots \times A_n$, $r_2 \in \mathrm{Rel}(B_1, \ldots, B_n)$, $r_2 : R_2 \rightarrowtail B_1 \times \ldots \times B_n$ și morfismul $f \in \mathscr{C}(A_1 \times \ldots \times A_n, B_1 \times \ldots \times B_n)$.

Relația $r_1$ este dusă în relația $r_2$ prin morfismul $f$, $r_1 \overset{f}{\rightarrow} r_2$ (cu diagramă comutativă, respectiv produs fibrat) dacă există un morfism $f' \in \mathscr{C}(R_1, R_2)$ astfel încît diagrama

$$\begin{array}{ccc} R_1 & \xrightarrow{f'} & R_2 \\ {\scriptstyle r_1}\downarrow & & \downarrow{\scriptstyle r_2} \\ A_1 \times \ldots \times A_n & \xrightarrow{f} & B_1 \times \ldots \times B_n \end{array} \tag{1}$$

să fie comutativă, respectiv produs fibrat.

Relația $r_1$ este dusă în relația $r_2$, $r_1 \to r_2$ (cu diagramă comutativă, respectiv produs fibrat) dacă există un morfism $f \in \mathscr{C}(A_1 \times \ldots \times A_n, B_1 \times \ldots \times B_n)$ astfel încît $r_1 \overset{f}{\rightarrow} r_2$ (cu diagramă comutativă, respectiv produs fibrat). Analog se definesc relațiile $\overset{f}{\to}$, $\to$ pentru Definiția 1.1., diagrama (1) fiind comutativă, respectiv produs fibrat în $\mathscr{C}^\wedge$.

**Observația 2.8.** În condițiile Definiției 2.7., dacă $r_1 \xrightarrow{f} r_2$ (cu produs fibrat), atunci $r_1$ este definită ca relație de produsul fibrat $A_1 \times \ldots \times A_n \to \xrightarrow{f} B_1 \times \ldots \times B_n \xleftarrow{r_2} R_2$ și de faptul că $r_2$ este relație.

**Definiția 2.9.** O mulțime (mulțime finită) de relații $\{r_i\}_{i \in I} \subset \mathrm{Rel}\,(A_1, \ldots, A_n)$ este dusă în relația $r \in \mathrm{Rel}\,(B_1, \ldots, B_n)$ (prin morfismul $f$), $\{r_i\} \to r$ ($\{r_i\} \xrightarrow{f} r$) dacă pentru orice indice $i \in I$, relația $r_i$ este dusă în relația $r$ prin același morfism (prin morfismul $f$) cu diagramă comutativă. Analog se definesc relațiile pentru Definiția 1.1.

**Observația 2.10.** 1°. Dacă morfismul $f$ este produsul direct (finit) al mulțimii de morfisme $\{f_i \in \mathscr{C}(A_i, B_i)\}_{i \in \{1,\ldots,n\}}$, $f = f_1 \times \ldots \times f_n$ atunci diagrama (1) este comutativă dacă și numai dacă diagramele

$$(2) \qquad \begin{array}{ccc} R_1 & \xrightarrow{f'} & R_2 \\ {\scriptstyle r^1_{A_i}}\downarrow & & \downarrow{\scriptstyle r^2_{B_i}} \\ A_i & \xrightarrow{f_i} & B_i \end{array} \quad , \; i \in \{1, \ldots, n\}$$

sînt comutative și morfismele induse $r = \langle r^1_{A_1}, \ldots, r^1_{A_n} \rangle$, $r_2 = \langle r^2_{B_1}, \ldots, r^2_{B_n} \rangle$ sînt monomorfisme (vezi Observația 1.4.) deoarece $(f_1 \times \ldots \times f_n)\langle r^1_{A_1}, \ldots, r^1_{A_n} \rangle = \langle r^2_{B_1}, \ldots, r^2_{B_n} \rangle$ $f' \langle = \rangle \langle f_1 r^1_{A_1} \ldots, f_n r^1_{A_n} \rangle = \langle r^2_{B_1} f' \ldots, r^2_{B_n} f' \rangle \langle = \rangle$ $f_i r^1_{A_1} = r^2_{B_i} f'$, $i \in \{1, \ldots, n\}$. În plus, diagrama (1) este produs fibrat, dacă și numai dacă diagramele (2) sînt produse fibrate deoarece, afirmațiile „Pentru orice $T \in |\mathscr{C}|$, $h = \langle h_1, \ldots, h_n \rangle \in \mathscr{C}(T, A_1 \times \ldots \times A_n)$, $k \in \mathscr{C}(T, R_2)$, cu $fh = r_2 k$ există în mod unic $1 \in \mathscr{C}(T, R_1)$ cu $r_1 1 = h$, $f'1 = k''$ și „Pentru orice $T \in |\mathscr{C}|$, $h_i \in \mathscr{C}(T, A_i)$, $k \in \mathscr{C}(T, R_2)$ cu $f_i h_i = r^2_{B_i} k$ există în mod unic $1 \in \mathscr{C}(T, R_1)$ cu $r^1_{A_i} 1 = h_i$, $f'1 = k, i \in \{1, \ldots, n\}$" sînt echivalente.

2°. Morfismul $f'$ este unic determinat de proprietatea de a face comutativă diagrama (1) (sau de proprietatea echivalentă de la 1°). Într-adevăr, dacă există un alt morfism $f''$ cu aceeași proprietate, atunci din egalitatea $r_2 f' = r_2 f''$ ($= f r_1$ sau conform egalității $p_i r_2 f' = p\, r_2 f'' = f_i r^1_{A_i}$) și din faptul că $r_2$ este monomorfism, rezultă că $f' = f''$.

3°. Dacă morfismul $f$ este monomorfism, atunci și morfismul $f'$ este monomorfism ($r_2 f'$ este monomorfism) și diagrama (1) devine

$$(1') \qquad \begin{array}{ccc} R_1 & \xrightarrow{f'} & R_2 \\ {\scriptstyle r_1}\downarrow & & \downarrow{\scriptstyle r_2} \\ A_1 \times \ldots \times A_n & \xrightarrow{f} & B_1 \times \ldots \times B_n \end{array}$$

iar diagramele (2) devin

$$(2') \qquad \begin{array}{ccc} R & \xrightarrow{f'} & R_2 \\ {\scriptstyle r^1_{A_i}}\downarrow & & \downarrow{\scriptstyle r^2_{B_i}} \\ A_i & \xrightarrow{f_i} & B_i \end{array} \quad , \; i \in \{1, \ldots, n\}$$

deoarece $f_1 \times \ldots \times f_n$ este monomorfism dacă și numai dacă $f_1, \ldots, f_n$ sînt monomorfisme.

Prin analogie cu Definițiile 2.7., 2.9. se definesc relațiile $r_1 \overset{f}{\hookrightarrow} r_2$, $r_1 \hookrightarrow r_2$ cu diagramele (1') sau (2') comutative, respectiv produse fibrate și relațiile $\{r_i\} \overset{f}{\hookrightarrow} r$, $\{r_i\} \hookrightarrow r$. Dacă se consideră diagrama (1') în $\mathscr{C}^{\wedge}$

$$\begin{array}{ccc} \bar{R}_1 & \subset\!\!\longrightarrow & \bar{R}_2 \\ \downarrow & {\scriptstyle h_{f_1}\times\ldots\times h_{f_n}} & \downarrow \\ h_{A_1}\times\ldots\times h_{A_n} & \subset\!\!\longrightarrow & h_{B_1}\times\ldots\times h_{B_n} \end{array}$$

cu observarea faptului că pentru orice $X \in |\mathscr{C}|$, $\bar{R}_2(X) = (\bar{R}_2(X) \cap (\mathscr{C}(X, A_1)) \times \times \ldots \times (\bar{R}_2(X) \cap \mathscr{C}(X, A_n))$ apare naturală denumirea relației $\bar{R}_1$ ca fiind indusă de relația $\bar{R}_2$.

**Teorema 2.11.** Fie o categorie mică $\mathscr{C}$ cu produse directe finite. Mulțimea $\mathrm{Rel} = \bigcup_{A_1,\ldots,A_n \in |\mathscr{C}|} \mathrm{Rel}(A_1, \ldots, A_n)$ ($n \in \mathbb{N}^*$ arbitrar) este preordonată (ordonată) în raport cu relațiile $\rightarrow$, respectiv $\hookrightarrow$ cu diagramă comutativă (cu produs fibrat). Pe o mulțime $\mathrm{Rel}(A_1, \ldots, A_n)$ oricare din relațiile $\hookrightarrow$, $\overset{1_{A_1}\times\ldots\times A_n}{\subset\!\!\longrightarrow}$ (cu diagramă comutativă) induce relația de ordine parțială $\subseteq$ (vezi Observația 2.3., 2°).

**Demonstrație.** Relația $\rightarrow$ (cu diagramă comutativă) este reflexivă, deoarece pentru $r \in \mathrm{Rel}(A_1, \ldots, A_n)$, $r \overset{1_{A_1}\times\ldots\times A_n}{\subset\!\!\longrightarrow} r$ deci $r \rightarrow r$. Tranzitivitatea relației $\rightarrow$ (cu diagramă comutativă) rezultă din tranzitivitatea comutativității a două pătrate alăturate, adică dacă $r_1 \in \mathrm{Rel}(A_1, \ldots, A_n)$, $r_2 \in \mathrm{Rel}(B_1, \ldots, B_n)$, $r_3 \in \mathrm{Rel}(C_1, \ldots, C_n)$, $r_1 \overset{f}{\rightarrow} r_2$, $r_2 \overset{g}{\rightarrow} r_3$, atunci $r_1 \overset{gf}{\rightarrow} r_3$. În mod analog se verifică faptul că relația $\hookrightarrow$ (cu diagramă comutativă) este de preordine, cu observația că dacă $r_1 \overset{f}{\hookrightarrow} r_2$, $r_2 \overset{g}{\hookrightarrow} r_3$, atunci $r_1 \overset{gf}{\hookrightarrow} r_3$.

Pe o mulțime $\mathrm{Rel}(A_1, \ldots, A_n)$, relațiile $\hookrightarrow$, $\overset{1_{A_1}\times\ldots\times A_n}{\subset\!\!\longrightarrow}$ (cu diagramă comutativă) coincid, iar $r_1 \subseteq r_2$ dacă și numai dacă $r_1 \overset{1_{A_1}\times\ldots\times A_n}{\subset\!\!\longrightarrow} r_2$ (vezi Observația 2.10, 3°).

$\mathscr{C}$ fiind cu produse fibrate (vezi [3]), în mod analog cu cazul diagramei comutative se arată că relațiile $\hookrightarrow$, respectiv $\hookrightarrow$ (cu produs fibrat) sînt de preordine.

Relația $\hookrightarrow$ (cu produs fibrat) are proprietatea de antisimetrie deoarece condiția $r_1 \hookrightarrow r_2$ și $r_2 \hookrightarrow r_1$ și tranzitivitatea produsului fibrat face ca în diagramele

$$\begin{array}{ccccc} R_1 & \overset{f_1'}{\subset\!\!\longrightarrow} & R_2 & \overset{f_2'}{\subset\!\!\longrightarrow} & R_1 \\ {\scriptstyle r_1}\downarrow & & {\scriptstyle f_1}\; {\scriptstyle r_2}\downarrow & & {\scriptstyle f_2}\; {\scriptstyle r_1}\downarrow \\ A_1\times\ldots\times A_n & \hookrightarrow & B_1\times\ldots\times B_n & \hookrightarrow & A_1\times\ldots\times A_n \end{array} \qquad \begin{array}{ccccc} R_2 & \overset{f_2'}{\subset\!\!\longrightarrow} & R_1 & \overset{f_1'}{\subset\!\!\longrightarrow} & R_2 \\ {\scriptstyle r_2}\downarrow & & {\scriptstyle f_2}\; {\scriptstyle r_1}\downarrow & & {\scriptstyle f_1}\; {\scriptstyle r_2}\downarrow \\ B_1\times\ldots\times B_n & \hookrightarrow & A_1\times\ldots\times A_n & \hookrightarrow & B_1\times\ldots\times B_n \end{array}$$

pătratele din stînga, din dreapta și compuse să fie produse fibrate, iar condiția de unicitate (pînă la izomorfism) a produsului fibrat aplicată la

pătratele compuse și la următoarele două

$$\begin{array}{ccc} R_1 & = & R_1 \\ {\scriptstyle r_1}\downarrow & & {\scriptstyle r_1}\downarrow \\ A_1\times\ldots\times A_n & = & A_1\times\ldots\times A_n \end{array} \qquad \begin{array}{ccc} R_2 & = & R_2 \\ {\scriptstyle r_2}\downarrow & & {\scriptstyle r_2}\downarrow \\ B_1\times\ldots\times B_n & = & B_1\times\ldots\times B_n \end{array}$$

permite obținerea izomorfismului $f_2'f_1' = 1_{R_1}$, $f_1'f_2' = 1_{R_2}$ și deci a egalității $r_1 = r_2$ (vezi Observația 2.3., 1°).

**Propoziția 2.12.** Dacă o mulțime de relații $\{r_i\} \subset \mathrm{Rel}\,(A_1, \ldots, A_n)$ este dusă într-o (indusă de) relația $r \in \mathrm{Rel}\,(B_1, \ldots, B_n)$, atunci și intersecția $\cap r_i$ este dusă în (indusă de) relația $r$.

**Demonstrație.** Mulțimea $\{r_i\} \subset \mathrm{Rel}\,(A_1, \ldots, A_n)$ are intersecție (în particular finită) conform Observației 2.6. Dacă $\{r_i\} \overset{f}{\longrightarrow} r$, respectiv $\{r_i\} \overset{f}{\hookrightarrow} r$, atunci din diagramele alăturate

$$\begin{array}{ccccc} \cap R_i & \overset{u_i}{\hookrightarrow} & R_i & \overset{f_i'}{\longrightarrow} & R \\ & \searrow^{\cap r_i} & \downarrow r_i & & \downarrow r \\ & & A_1\times\ldots\times A_n & \overset{f}{\longrightarrow} & B_1\times\ldots\times B_n, \end{array} \qquad \begin{array}{ccccc} \cap R_i & \overset{u_i}{\hookrightarrow} & R_i & \overset{f'_i}{\subset\!\!\longrightarrow} & R \\ & \searrow^{\cap r_i} & \downarrow r_i & & \downarrow r \\ & & A_1\times\ldots\times A_n & \overset{f}{\hookrightarrow} & B_1\times\ldots\times B_n \end{array}$$

rezultă că $\cap r_i \overset{f}{\to} r$, respectiv $\cap r_i \overset{f}{\hookrightarrow} r$, deoarece $f(\cap r_i) = (fr_i)u_i = r(f_i'u_i$ i pentru fiecare indice $i$ dintr-o mulțime (în particular finită).

**Definiția 2.13.** Se numește reuniune a unei mulțimi de relați $\{r_i\}_{i\in I} \subset \mathrm{Rel}\,(A_1,\ldots,A_n)$ o relație $r \in \mathrm{Rel}\,(A_1,\ldots,A_n)$ notată $\cup r_i$, care verifică condițiile:

1°. pentru fiecare indice $i \in I$, $r_i \subseteq r$.

2°. dacă $\{r_i\} \overset{f}{\to} r'$, unde $r' \in \mathrm{Rel}(B_1, \ldots, B_n)$ atunci $r \overset{f}{\to} r'$, pentru orice $f \in \mathscr{C}\,(A_1\times\ldots\times A_n,\ B_1\times\ldots\times B_n)$.

Dacă $I$ este o mulțime finită, atunci relația $r$ se numește reuniune finită.

**Observația 2.14** 1°. Analog se definește reuniunea (reuniunea finită a unei mulțimi (mulțimi finite) de relații neomogene $n$-are $\{\bar{R}_i\}$ pentru Definiția 1.1., cu remarca incluziunii (în Ens) $\cup \bar{R}_i(X) \subseteq (\cup \bar{R}_i)(X)$ pentru orice $X \in |\mathscr{C}|$.

Pe de altă parte, din condiția 2° și Teorema 2.11, rezultă că dacă $r_i \subseteq r''$ pentru orice indice $i$, atunci $r = \cup r_i \subseteq r''$, unde $r'' \in \mathrm{Rel}\,(A_1,\ldots,A_n)$ și deci $\cup \bar{R}_i(X) \subseteq (\cup \bar{R}_i)(X) \subseteq \cup \bar{R}_i\,(X)$, așa încît există în Ens chiar egalitatea $\cup \bar{R}_i(X) = (\cup \bar{R}_i)(X)$. În general, dacă $(u_1, \ldots, u_n) \in (\cup \bar{R}_i)(X)$, atunci $f(u_1, \ldots, u_r) \in \bar{R}'(X)$, unde $\bar{R}'$ este reprezentat de $r' \in \mathrm{Rel}B_1,\ldots,B_n)$.

2°. Dacă $\mathscr{C}$ are reuniune (reuniune finită), adică există reuniunea (reuniunea finită) oricărei mulțimi (mulțimi finite) de subobiecte ale oricărui obiect din $\mathscr{C}$, atunci în particular orice mulțime (mulțime finită) de relații neomogene $n$-are pe $n$ obiecte arbitrare ($n \in \mathbf{N}^*$ arbitrar) are reuniune (reuniune finită).

**Observația 2.15.** Toate considerațiile referitoare la relațiile neomogene din mulțimea $\mathrm{Rel}(A_1, \ldots, A_n)$ se reiau în cazurile particulare remar

cabile :

1°. $A_1 = \ldots = A_n = A$ (al relaţiilor omogene $n$-are, pe $A$).
2° $n = 2$ (al relaţiilor neomogene binare pe $A_1$, $A_2$ sau de la $A_1$ la $A_2$).
3°. $n = 2$, $A_1 = A_2 = A$ (al relaţiilor omogene binare, pe $A$).

## BIBLIOGRAFIE

1. *J. A. Goguen*, Int. J. Man-Machine Studies, 6, 513 (1974).
2. *N. Popescu, L. Popescu*, Theory of categories, Editura Academiei RSR, Sijthoff § Noordhoff International Publishers, 1979.
3. *N. Popescu, A. Radu*, Teoria categoriilor şi a fasciculelor, Editura Ştiinţifică, 1971.
4. *I. Purdea, Gh. Pic*, Tratat de algebră modernă, vol. I, Editura Academiei RSR, 1977.
5. *Gh. Al. Radu*, Teoria toposurilor, vol. I, II, Ed. Academiei RSR, 1982.
6. *G. C. Wraith*, Lecture on elementary Topoi In Lawvere F. W., Maurer A. Models Theory and Topoi, Springer Verlag, Berlin, 1975.

**Non Homogeneous Relations and Operations in a Category**

In the present paper it defines the $n$-ary non-homogeneous relations and operations in a category and it states the conditions in which the given definitions are equivalent. The relations and the operations which are usually in Set (the category of sets) and other relations and operations are defined on the set of relations in this way constituted and for some of these the existence and several properties which do not depend on arity are examined.

C.Z :515.122.

# QUELQUES PROPRIETES DU TOPOS DES G-OBJETS

M. GEANĂU *

Le but de cet article est de montrer que la catégorie des G-objets à droite d'un topos élémentaire est aussi un topos élémentaire.

1. Objects à opérateurs dans un topos élémentaire. Soit $\mathscr{E}$ une catégorie aux produits finis et soit $G$ un objet groupe de $\mathscr{E}$. Soit $(P, w_p : P \times G \to P)$ un $G$-objet à droite (respectivement à gauche) du $\mathscr{E}$. On désigne par $\check{P}$ l'objet à opérateurs à gauche (respectivement à droite) défini par $(P, \check{w}_p : G \times P \to P)$ où $\check{w}_p$ est le morphisme composé :

$$G \times P \xrightarrow{\langle p_2, p_1 \rangle}_{\sim} P \times G \xrightarrow{1_p \times a} P \times G \xrightarrow{w_p} P$$

Ici $p_i$, $i = 1, 2$, sont les projections canoniques du produit $G \times P$, et $a$ est le morphisme d'inversion de l'objet groupe $G$.

Il faut remarquer que si $G$ et un objet groupe abélien, alors $w_p$ est obtenu du $\check{w}_p$ composé d'un isomorphisme, c'est à dire on ne peut pas faire distinction entre les $G$-objets à gauche et à droite.

Soit ${}_G\mathscr{E}$ (respectivement $\mathscr{E}_G$) la catégorie des $G$-objets à gauche (respectivement à droite) de $\mathscr{E}$.

L'association $P \rightsquigarrow \check{P}$, $(f : P \to Q) \rightsquigarrow (\check{f} = f : \check{P} \to \check{Q})$ définit un foncteur pleinement fidel $\mathscr{E}_G \to {}_G\mathscr{E}$.

Dans ce qui suit $\mathscr{E}$ sera un topos élémentaire.

**Proposition 1.** Soit $X : I \to \mathscr{E}_G$ un foncteur, où $I$ est une categorie finie, et soit $(P, u_i)$ une limite projective du foncteur $UX : I \to \mathscr{E}$, où $U : \mathscr{E}_G \to \mathscr{E}$, est le foncteur oubli, fidèle défini pour les objets par $U(A, w_A) = A$ et pour les morphismes d'une manière évidente.

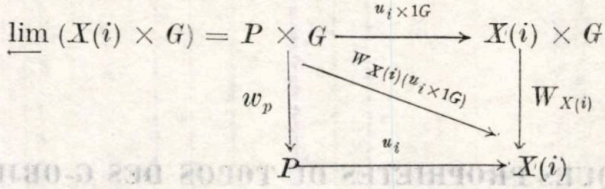
(i) Il y a une unique action $w_p$ de $G$ sur $P$ telle que, quelque soit $i \in |I|$, le morphisme canonique $P \xrightarrow{u_i} X(i)$ soit un morphisme des $G$-objets.

(ii) Le couple $(P, w_p)$ est une limite projective du foncteur $X$.

**Démonstration (i).** On construit le morphisme $w_p$ ayant les proprietés énoncées. Parce que la limite projective commute aux produits directs, il y a, dans le topos $\mathscr{E}$, l'égalité $\varprojlim (X(i) \times G) = \varprojlim X(i) \times G$.

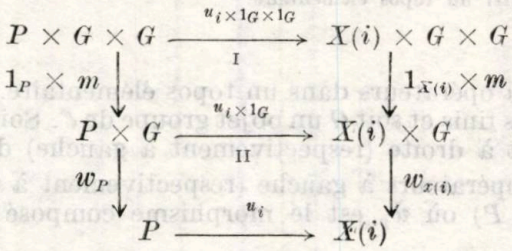
* Assist., Chaire de Mathematiques.

Dans le diagrame suivant

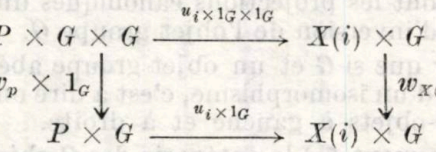


il y a un seul morphisme $w_p : P \times G \to P$ qui rend le diagramme commutatif. Evidemment $u_i$ est un morphisme de $G$ objets dans l'hypothèse que $P$ est un $G$-objet.

Pour montrer que $P \in |\mathcal{E}_G|$ il faut vérifier l'égalité $w_P(w_P \times 1_G) = w_P(1_P \times m)$. Les suivants diagrammes sont commutatifs :



En appliquant le foncteur produit direct par $G$, $(\ ) \times G$, au diagramme II on obtient le diagramme commutatif



d'où on déduit les égalités :

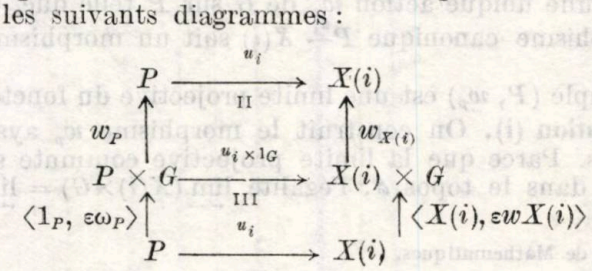
$$u_i w_P(1_P \times m) = w_{X(i)}(1_{X(i)} \times m)(u_i \times 1_G \times 1_G)$$

$$u_i w_P(w_P \times 1_G) = w_{X(i)}(w_{X(i)} \times 1_G)(u_i \times 1_G \times 1_G)$$

Parce que $X(i) \in |\mathcal{E}_G|$ il résulte l'égalité $u_i w_P(1_P \times m) = u_i w_P(w_P \times 1_G)$. Parce que $(P, u_i) = \varprojlim_{I} U\,X$, il résulte $w_P(1_P \times m) = w_P(w_P \times 1_G)$

Il faut vérifier la relation $w_P \langle 1_P,\ \varepsilon\omega_P \rangle = 1_P$ où $\omega_P : P \to 1$ est l'unique morphisme et $\varepsilon : 1 \to G$ est le morphisme unité du groupe $G$.

Dans les suivants diagrammes :



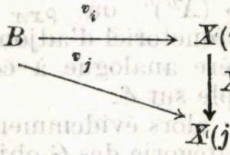
le diagrame II est commutatif et la commutativité du III résulte des rélations

$$\langle 1_{X(i)}, \varepsilon w_{X(i)}\rangle u_i = \langle u_i, \varepsilon w_{X(i)} u_i\rangle, \ i \in |I|$$

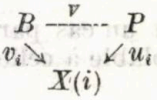
Soit $p_1$, $p_2$ les projections du produit $X(i) \times G$; alors on a $(u_i \times 1_G)\langle 1_P, \varepsilon\omega_P\rangle = \langle u_i p_1, p_2\rangle \ \langle 1_P, \varepsilon\omega_P\rangle = \langle u_i, \varepsilon\omega_P\rangle = \langle u_i, \varepsilon\omega_{X(i)} u_i\rangle$ parce que $\omega_P = \omega_{X(i)} u_i$. Donc il résulte que l'extérieur du contour est aussi commutatif. Tenant compte de l'égalité $w_{X(i)}\langle 1_{X(i)}, \varepsilon w_{X(i)}\rangle = 1_{X(i)}$ et $P = \varprojlim_I UX$ il résulte $w_P\langle 1_P, \varepsilon\omega_P\rangle = 1_P$.

Donc $P \in |\mathscr{E}_G|$ et $u_i$ est un morphisme des $[G$-objets quelque soit $i \in |I|$.

(ii) Soit $B \in |\mathscr{E}_G|$ est sot $v_i : B \to X(i)$ des morphismes des $G$-objets tels que le diagramme :




est commutatif pour tout morphisme $\alpha : i \to j$ dans I; nous montrerons qu'il y a un unique morphisme $v : B \to P$ tel que le diagramme suivant soit commutatif, quelque soit $i \in |I|$ :




$P$ etant la limite projective du foncteur $UX : I \to \mathscr{E}$ il y a dans $\mathscr{E}$ un unique morphisme $v$ qui rend le diagramme commutatif. On va montrer que $v$ est un morphisme des $G$-objets.

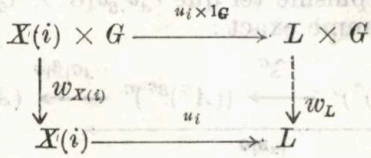
En effet, des égalités $u_i w_P(v \times 1_G) = w_{X(i)}(u_i \times 1_G)(v \times 1_G) = w_{X(i)}(u_i v \times 1_G) = w_{X(i)}(v_i \times 1_G) = v_i w_B = u_i v w_B \forall i \in |I|$ il résulte l'égalité $w_P(v \times 1_G) = v w_B$ et donc $(P, u_i) = \varprojlim_I X$.

**Proposition 2.** Soit $(L, u_i)$ une limite inductive du foncteur $UX : I \to \mathscr{E}$

(i). Il y a une unique action $w_L$ de $G$ sur $L$ telle que quelque soit $i \in |I|$, le morphisme $u_i : X(i) \to L$, soit un morphisme des $G$-objets.

(ii) Le couple $(L, w_L)$ est un limite inductive du foncteur $X$.

**Démonstration.** Parce que le foncteur $(\ ) \times G$ admet le foncteur $(\ )^G$ adjoint à droite, il y a dans le topos $\mathscr{E}$, l'égalité $\varinjlim_I (X(i) \times G) = L \times G$. Dans le diagramme suivant :



il y a un seul morphisme $w_L$ qui rend le diagramme commutatif. D'une manière analogue à celle utilisée dans la proposition précédente on montre que $L$ est un $G$-objet et que $(L, u_i, w_L)$ est la limite inductive du foncteur $X$.

## 2. La construction de l'objet $B^A$ dans la categorie $\mathscr{E}_G$

Le triplet $T = (\ ) \times G,\ \varepsilon' :,\ \mu)$ est un triple sur la catégorie $\mathscr{E}$, où le morphisme fonctoriel $\varepsilon' : 1_{\mathscr{E}} \to (\ ) \times G$ est donné par $\varepsilon'_X = \langle 1_X,\ \varepsilon\omega_X \rangle : X \to X \times G$ ($\varepsilon$ est le morphisme unité de $G$) et le morphisme fonctoriel $\mu = 1_{(\ )} \times m : (\ ) \times G \times G \to (\ ) \times G$. Le foncteur $(\ )^G : \mathscr{E} \to \mathscr{E}$, adjoint à droite du foncteur $(\ ) \times G$ peut être complété jusqu'à un cotriple $\mathscr{G}$ sur $\mathscr{E}$ en prenant $\eta = \overline{\varepsilon'} : (\ )^G \to 1_{\mathscr{E}}$, et $\delta = \overline{\mu} : (\ )^G \to (\ )^G)^G$ les morphismes fonctoriels adjoints à droite aux morphismes $\varepsilon'$ et $\mu$.

Nous rappelons que pour tout $X \in |\mathscr{E}|$, $\eta_X = e_{G,X}\,\varepsilon'_{X^G} : X^G \to X$ et $\delta_X = \rho'_{X^G,X}\,(e_{G,X}\mu_{X^G}) : X^G \to (X^G)^G$ où $\rho'_{X,Y} : \mathscr{E}\,(X \times G \times G,\ Y) \simeq \mathscr{E}\,(X,\ (Y^G)^G)$ est l'isomorphisme fonctoriel d'adjonction.

On montre d'une manière analogue à celle utilisée dans [3] que $\mathscr{G} = ((\ )^G,\ \eta,\ \delta)$ est un cotriple sur $\mathscr{E}$.

Soit $(X, w_X)$ un $G$-objet; alors évidemment $(X, w_X)$ est une T-algèbre et donc il résulte que la catégorie des $G$-objets $\mathscr{E}_G$, coïncide à la catégorie des T algèbres $\mathscr{E}^T$.

**Lema.** Soit $X \in |\mathscr{E}|$ et $w_X : X \times G \to X$ un morphisme dans $\mathscr{E}$; alors $(X, w_X)$ est un $G$-objet si et seulement si $(X,\ \theta' = \rho_{X,X}(w_X) : X \to X^G)$ est une $\mathscr{G}$ — coalgèbre où $\rho_{X,Y} : \mathscr{E}(X \times G,\ Y) \simeq \mathscr{E}(X,\ Y^G)$ est l'isomorphisme d'adjonction.

Parce que cette lema est un cas particulier de la proposition 4.04, [3], la démonstration est semblable à celle donnée dans [3]. L'association

$$\begin{array}{ccc} (X, w_X) & \dashrightarrow & (X,\ \theta') \\ \Big\downarrow f & & \Big\downarrow f \\ (Y, w_Y) & \dashrightarrow & (Y,\ \zeta' = \rho_{Y,Y}(w_Y)) \end{array}$$

definit un foncteur : $w : \mathscr{E}_G \to {}^{\mathscr{G}}\mathscr{E}$ qui est un isomorphisme des catégories.

**Proposition 3.** Dans la catégorie des $G$-objets il y a l'exponentielle.

**Démonstration.** Quelque soit les objets $A$, $B$ du $\mathscr{E}$, on désigne par $\theta(A,\ B) : A^G \times B^G \simeq (A \times B)^G$ l'isomorphisme canonique donné par l'exactitude à gauche du foncteur $(\ )^G$.

Si $(A, w_A)$, $(B, w_B)$ sont deux $G$-objets du $\mathscr{E}$, alors $(A,\ \alpha = \rho_{A,A}\ (w_A))$, $(B,\ \beta = \rho_{B,B}(w_B))$ sont deux $\mathscr{G}$-coalgèbres du $\mathscr{E}$.

Soit $\hat{S} : (A^B)^G \simeq (A^G)^{BG}$ le morphisme qui correspond par l'adjonction cartésienne au morphisme, $S : (A^B)^G \times B^G \xrightarrow{(\theta A^B, B)}_{\sim} (A^B \times B)^G \xrightarrow{e^G_{AB}} A^G$, c'est à dire $\hat{S}$ est l'unique morphisme tel que $e_{A^G,B^G}(\hat{S} \times 1_G) = S$

Si on considère le diagramme exact :

$$C \overset{\alpha}{\hookrightarrow} (A^B)^G \xrightarrow{\delta A^B} ((A^B)^G)^G \xrightarrow{\hat{S}^G} ((A^G)^{BG})^G \xrightarrow{((A^G)\beta)^G} (A^G)^{BG}$$
$$\xrightarrow[(\alpha^B)^G]{}$$

alors à cause de l'exactité à gauche du foncteur $(\ )^G$ il résulté que $(C^G, k^G) = \mathrm{Ker}\,(((\alpha^B)^G)^G, (((A^G)^\beta)^G(\hat{S}^G)^G\delta_{AB}^G))$, et on montre d'une manière analogue à celle utilisée dans [3] l'égalité $((\alpha)^B)^G)^G\delta_A B\,k = ((A^G)\beta)^G)^G(\hat{S}^G)^G\delta_{AB}^G B\delta_{AB}k$. Il résulte un unique morphisme $\gamma : C \to C^G$ tel que $k^G\gamma = \delta_B k$. Dans [3] on montre que $(C, \gamma)$ est une $\mathscr{G}$ coalgèbre et que $(C, \gamma) = (A, \alpha)^{(B,\beta)^1}$. Dans ce cas en utilisant le lema il résulte que $(C, w_c)$ est un $G$-objet où, $w_c = \rho_{C,C}^{-1}(\gamma)$. Pour montrer que $(C, w_c) = (A, w_A)^{(B,w_B)}$ il faut montrer que si $(X, w_X)$ est un $G$-objet arbitraire alors il y a un isomorphisme fonctoriel $\mathscr{E}_G((X, w_X) \times (B, w_B), (A, w_A)) \rightleftharpoons \mathscr{E}_G((X, w_X), (C, w_C))$.

Soit $\lambda = \rho_{X,X}(w_X)$, alors $(X, \lambda)$ est une $\mathscr{G}$-coalgèbre et il y a l'isomorphisme

$$^{\mathscr{G}}\mathscr{E}((X, \lambda) \times (B, \beta), (A, \alpha)) \xrightarrow[\sim]{\mathscr{J}(X)} {}^{\mathscr{G}}\mathscr{E}((X, \lambda), (C, \gamma))$$

construit ainsi : soit $u : (X, \lambda) \times (B, \beta) \to (A, \alpha)$ un morphisme des $\mathscr{G}$-coalgèbres, alors il y a un unique morphisme $v : (X, \lambda) \to (C, \gamma)$, tel que $k\,v = \hat{u}^G\lambda$, où $\hat{u} : X \to A^B$ est l'unique morphisme tel que $e_{A,B}(\hat{u} \times 1_B) = u$. Par définition on prend $\mathscr{J}(X)(u) = v$. L'inverse du morphisme $\mathscr{J}(X)$ est construit ainsi : soit $v : (X, \lambda) \to (C, \gamma)$ un morphisme des $\mathscr{G}$-coalgèbres, alors $u : (X, \lambda) \times (B, \beta) \to (A, \alpha)$ est le morphisme qui correspond par l'adjonction cartesienne au morphisme $\hat{u} = \eta_{AB}kv : X \to A^B$, c'est à dire $u = \widehat{\eta_{AB}}(k \times 1_B)$, $(v \times 1_B)$ où $\widehat{\eta_{AB}}$ est le morphisme qui correspond par l'adjonction cartésienne au morphisme $\eta_{AB}$.

Soit $f : (X, w_X) \times (B, w_B) \to (A, w_A)$ un morphisme des $G$-objets, alors $f \in {}^{\mathscr{G}}\mathscr{E}((X, \lambda) \times (B, \beta), (A, \alpha))$ donc il y a un unique morphisme : $g : (X, \lambda) \to (C, \gamma)$ tel que $kg = \hat{f}^G\lambda$ où $\hat{f} : X \to A^B$ est l'unique morphisme tel que $e_{A,B}(\hat{f} \times 1_B) = f$. Conformément au lema precédente $g \in {}^{\mathscr{G}}\mathscr{E}((X, w_X), (C, \gamma))$.

Inversement, soit $g \in {}^{\mathscr{G}}\mathscr{E}((X, w_X), (C, w_C))$, alors $g : (X, \lambda) \to (C, \gamma)$ est un morphisme des $\mathscr{G}$-coalgèbres et donc il y a un morphisme $f : (X, \lambda) \times (B, \beta) \to (A, \alpha)$ obtenu du morphisme $\hat{g} = \eta_{AB}kg$. $X \to A^B$, par l'adjonction cartésienne, c'est à dire $f = \hat{\eta}_{AB}(k \times 1_B)$. $(g \times 1_B)$.

Parce que $f$ est un morphisme des $\mathscr{G}$-coalgèbres il résulte qu'il est aussi un morphisme des $G$-objets.

Parce que dans le cadre des $\mathscr{G}$-coalgèbres, l'une est l'inverse de l'autre, cela reste aussi valable pour les $G$-objets.

*Observation.* Le foncteur oubli $U : \mathscr{E}_{\mathscr{G}} \to \mathscr{E}$ ne commute pas à l'exponentielle, c'est à dire $U((A, w_A)^{(B,w_B)}) \neq U(A, w_A)^{U(B,wB)} = A^B$.

Problème ouvert. Quelle conditions doit-on imposer ou topos $\mathscr{E}$ pour que reste valable l'égalité $U((A, w_A)^{(B,w_B)}) = (U(A, w_A))^{U(B,w_B)}$ quelque soit les $G$-objets $(A, w_A)$ et $(B, w_B)$.

### 3. Le sousobjet classifiant dans $\mathscr{E}_G$

**Proposition 4.** Dans la catégorie des $G$-objets $\mathscr{E}_G$ il y a un objet classifiant.

*Démonstration.* Le foncteur $(\ )^G$ étant exact à gauche, on peut prendre $1 = 1^G = (1^G)^G$ et donc $\eta_1 = \delta_1 = 1_1$.

Parce que $(\ )^G$ conserve les monomorphismes, on a le sousobjet $v^G : 1 = 1^G \to \Omega^G$ et on désigne par $\varphi : \Omega^G \to \Omega$ le morphisme caractéristique de ce sousobjet, donné par le produit fibre

$$\begin{array}{ccc} 1 & \longrightarrow & 1 \\ {\scriptstyle f^G}\downarrow & & \downarrow{\scriptstyle v} \\ \Omega^G & \xrightarrow{\varphi} & \Omega \end{array}$$

Si $(\Omega_G, k) = \mathrm{Ker}\,(1_\Omega G, \varphi^G\delta_\Omega)$ alors des égalités $\varphi^G\delta_\Omega v^G = \varphi^G(v^G)^G\delta_1 = v^G$, il résulte un unique monomorphisme $v_G : 1 \hookrightarrow \Omega_G$ tel que $kv_G = v^G$.

Des égalités $(\varphi^G)^G(\delta_\Omega)^G\delta_\Omega k = (\varphi^G)^G\delta_\Omega G\delta_\Omega k = \delta_\Omega\varphi^G\delta_\Omega k = \delta_\Omega k$, et de la rélation $(\Omega_G^G, k^G) = \ker 1_{(\Omega^G)^G}\ (\varphi^G)^G\delta_\Omega G)$ il résulte un unique morphisme $\theta_G : \Omega_G \to \Omega_G^G$ tel que $k^G\theta_G = \delta_\Omega k$. Parce que $\delta_\Omega$ est un monomorphisme il résulte que $\theta_G$ est aussi un monomorphisme. D'une manière, analogue à celle utilisé dans [3] on montre que $(\Omega_G, \theta_G)$ est une $\mathcal{G}$ — coalgèbre et que $v_G : (1 : 1_1) \to (\Omega_G, \theta_G)$ est nn monomorphisme dans ${}^{\mathcal{G}}\mathcal{E}$ et $v_G$ classifie les sousobjets de ${}^{\mathcal{G}}\mathcal{E}$. Donc quelque soit l'objet $(A, \alpha)$ de ${}^{\mathcal{G}}\mathcal{E}$ et quelque soit le sousobjet $(B, \beta) \overset{u}{\hookrightarrow} (A, \alpha)$ de $(A, \alpha)$ il y a un unique morphisme $\psi : (A, \alpha) \to (\Omega_G, \theta_G)$, tel que le carré :

$$\begin{array}{ccc} (B, \beta) & \longrightarrow & (1, 1_1) \\ \downarrow & & \downarrow{\scriptstyle V_G} \\ (A, \alpha) & \xrightarrow{\psi} & (\Omega_G, \theta_G) \end{array}$$

soit un produit fibré.

Nous allons montrer que $(\Omega_G, \rho^{-1}_{\Omega_G\Omega_G}(\theta_G)]$ et le morphisme des $G$-objets $v_G : (1, \omega_{1\times G}) \to (\Omega_G, \rho^{-1}_{\Omega_G\Omega_G}(\theta_G))$ classifie les sousobjets dans $\mathcal{E}_G$.

Soit $u : (B, w_B,) \to (A, w_A)$ un monomorphisme des $G$-objets, alors $u : (B, \rho_{B,B}(w_B)) \hookrightarrow (A, \rho_{A,A}(w_A))$ est un monomorphisme dans ${}^{\mathcal{G}}\mathcal{E}$ et donc il y a un unique morphisme $\psi : (A\ \rho_{A,A}(w_A)) \to (\Omega_G, \theta_G)$ tel que le carré :

$$\begin{array}{ccc} (B, \rho_{B,B}(w_B)) & \longrightarrow & (1, 1_1) \\ \downarrow{\scriptstyle u} & & \downarrow{\scriptstyle V_G} \\ (A, \rho_{A.A}(w_A)) & \xrightarrow{\psi} & (\Omega_G, \theta_G) \end{array}$$

soit un produit fibré.

Parce que $\psi : (A, w_A) \to (\Omega_G, \rho^{-1}_{\Omega_G,\Omega_G}(\theta_G))$ est un morphisme des $G$-objets, alors il résulte que le diagramme :

$$\begin{array}{ccc} (B, w_B) & \longrightarrow & (1, 1_1) \\ {\scriptstyle u}\downarrow & & \downarrow{\scriptstyle v_G} \\ (A, w_A) & \xrightarrow{\psi} & (\Omega_G, \rho^{-1}_{\Omega_G\Omega_G}(\theta_G)) \end{array}$$

est un produit fibré dans $\mathcal{E}_G$. L'unicité du $\psi$ résulte de son unicité comme morphisme de $\mathcal{G}$-coalgèbres. En utilisat les propositions 1, 3, et 4 il résulte le théorème suivant.

**Théorème 5.** Soit $\mathscr{E}$ un topos élémentaire et soit $G$ un objet groupe de $\mathscr{E}$. Alors la catégorie $\mathscr{E}_G$ des $G$-objets à droite du $\mathscr{E}$ est aussi un topos élémentaire.

La théorie des catégories est un istrument efficace et un language adéquat au developpment de la théorie des dispositives et en particulier des dispositives linéaires. L'exigence de l'imposition d'une axiomatique générale qui a recours aux catégories est justifiée autant par la théorie elle-même que par la nécessité des autres disciplines. Dans ce qui suit on considère la catégorie des traducteurs, designée par $\tau$; la catégorie des ensembles finis, est une sous catégorie de $\tau$ qui contient tout les objets et tous les isomorphismes de $\tau$.

**Definition** On appelle univers des dispositives, une paire $(F, \sigma)$ où $F : \tau \to$ Ens est un foncteur et $\sigma$ est un morphisme fonctoriel,

$$\sigma_{\alpha,\beta} : F(\alpha) \times F(\beta) \to F(\alpha + \beta)$$

et si les axiomes suivant sont accomplies :

1. Le diagramme suivant est commutatif

$$\begin{array}{ccc} F(\alpha) \times F(\beta) & \xrightarrow{\sigma_{\alpha,\beta}} & F(\alpha + \beta) \\ & \searrow^{p_1} & \downarrow F(u) \\ & & F(\alpha) \end{array}$$

où $u : \alpha + \beta \to \alpha$ est une inverse de l'inclusion canonique

2. Le diagramme suivant est commutatif

$$\begin{array}{ccc} F(\alpha) \times F(\beta) & \xrightarrow{\sigma_{\alpha,\beta}} & F(\alpha + \beta) \\ \downarrow \wr & & \downarrow \wr \\ F(\beta) \times F(\alpha) & \xrightarrow{\sigma_{\beta,\alpha}} & F(\beta + \alpha) \end{array}$$

3. Le diagramme suivant est commutatif

$$\begin{array}{ccccc} (F(\alpha) \times F(\beta)) \times F(\gamma) & \xrightarrow{\sigma_{\alpha,\beta} \times 1_{F(\gamma)}} & F(\alpha + \beta) \times F(\gamma) & \xrightarrow{\sigma_{\alpha+\beta,\gamma}} & F((\alpha + \beta) + \gamma) \\ \downarrow \wr & & & & \downarrow \wr \\ F(\alpha) \times (F(\beta) \times F(\gamma)) & \xrightarrow{1_{F(\alpha)} \times \sigma_{\beta,\gamma}} & F(\alpha) \times F(\beta + \gamma) & \xrightarrow{\sigma_{\alpha,\beta+\gamma}} & F(\alpha + (\beta + \gamma)) \end{array}$$

4. $F(\Phi) = \{*\}$, c'est à dire il y a un élément et seulement un dans l'ensemble $F(\Phi)$.

**Definition.** On dit que deux universes des dispositives $(F, \sigma)$ et $(\overline{F}, \overline{\sigma})$ sont isomorphes s'il y a un isomorphisme fonctoriel $\eta : F \xrightarrow{\sim} \overline{F}$ compatible aux transformations naturelles $\sigma$ et $\overline{\sigma}$, c'est à dire le diagrame

suivant est commutatif

$$\begin{array}{ccc} F(\alpha) \times F(\beta) & \xrightarrow{\sigma_{\alpha,\beta}} & F(\alpha+\beta) \\ \downarrow{\scriptstyle \eta_\alpha \times \eta_\beta} & & \downarrow{\scriptstyle \eta_{\alpha+\beta}} \\ \bar{F}(\alpha) \times \bar{F}(\beta) & \xrightarrow{\bar{\sigma}_{\alpha\beta}} & \bar{F}(\alpha+\beta) \end{array}$$

**Définition.** On dit qu'un univers $(F', \sigma')$ est un sous univers de l'univers $(F, \sigma)$ si pour tout $\alpha \in |\tau|$ on a $F'(\alpha) \subset F(\alpha)$ l'inclusion étant naturelle et $\sigma'$ est une restriction de $\sigma$.

Exemple. Soit $F(\alpha)$ l'ensemble des préordres sur $\alpha$. On définit $\sigma$ d'une manière évidente et on obtient un univers $(F, \sigma)$. Un tel univers est engendré par un dispositif ayant deux terminals non symétriques.

**Définition.** Un univers $(F, \sigma)$ est dégéneré si pour tout $\alpha \in |\tau|$, $F(\alpha)$ est formé d'un seul élément.

Soit $(F, \sigma)$ un univers des dispositives; dans ce cas les éléments seront nommés dispositives, et pour tout dispositif $A \in F(\alpha)$, on appelle terminals de $A$ les éléments de $\alpha$.

Pour l'utilisation de cette términologie il sera opportun d'admettre qu'un dispositif $A$ ait un ensemble fixe des terminals; cela signifie que le foncteur $F$ vérifie la condition $\alpha \neq \beta \Rightarrow F(\alpha) \cap F(\beta) = \Phi$

Dans une telle situation on dit que l'univers est régulier.

Dans ce qui suit on va admettre que les universes considérés sont réguliers. Dans ce cas on dit que $A$ est un dispositif „appartenant" à l'univers $(F, \sigma)$ s'il y a $\alpha$ tel que $A \in F(\alpha)$.

Un univers des dispositives $(F, \sigma)$ est caracterisé complétement (sauf un isomorphisme) lorsque on est donnée sa restriction à une sous catégorie pleine des traducteurs, contenant ensembles de tout cardinal fini.

## BIBLIOGRAPHIE

1. *I. Bucur, A. Deleanu,* Introduction to the theory of categories and functors, J. Wiley and Sons.
2. *P. T. Johnstone,* Topos theory, Academic Press.
3. *Al. Radu,* Teoria toposurilor, vol. I, II, Edit. Acad. R.S.R.
4. *G. C. Wraith,* Lecture on elementary topoi, Springer, Lecture Notes.
5. *G. Dorbo* — Symposia Mathematica vol. IV (1970).

### Cîteva proprietăţi ale toposului G-obiectelor

Scopul acestui articol este de a arăta că categoria G-obiectelor la dreapta dintr-un topos elementar este de asemenea un topos elementar.
În plus se studiază unele proprietăţi ale exponenţierii în categoria $\mathcal{E}_G$.

C.Z.: 532:783+547.655

# DETERMINAREA GRADULUI DE ORDONARE A UNUI COLORANT ÎNTR-UN CRISTAL LICHID COLESTERIC COMPENSAT

ANA ENACHE, IULIANA CUCULESCU, RODICA BENA*

Lucrarea prezintă rezultatele experimentale asupra gradului de ordonare a colorantului zilenazo-β-naftol dizolvat în amestecul compensat clorură de colesteril + laurat de colesteril în proporții 67:33 % (în greutate). Cristalul lichid cu anizotropie dielectrică pozitivă a fost orientat în cîmp electric continuu. Rapoartele dicroice și parametrul de ordonare au fost calculate cu ajutorul transmisiilor optice de către amestecul cristal lichid + colorant măsurate cînd direcția de polarizare a luminii incidente a fost paralelă (cu) — respectiv perpendiculară pe direcția cîmpului electric de orientare a cristalului lichid. Cel mai mare grad de ordonare a colorantului ($S = 0{,}32$) s-a obținut în apropiere de temperatura de compensare a amestecului colesteric gazdă ($t_N = 19{,}5°$ C).

## Introducere

Dispozitivele electro-optice cu cristale lichide în care s-a dizolvat un colorant pleocroic — oaspete au la bază așa numitul efect oaspete-gazdă (guest-host interaction) pus în evidență experimental de către Heilmeier și Zanoni [1]. Efectul constă în transmisie sau absorbție a luminii incidente pe dispozitiv — în funcție de orientarea moleculelor colorantului (oaspete) față de direcția de orientare a vectorului electric $\vec{\mathscr{E}}$ în unda luminoasă, orientare impusă de către cristalul lichid gazdă.

Se numesc pleocroice — moleculele organice cu formă cilindrică în care momentul de tranziție electronică $\vec{p}$ corespunzător benzii de absorbție este orientat după axele lungi ale moleculelor. Astfel, lumina incidentă — cu lungimea de undă în banda de absorbție a colorantului — va fi absorbită total dacă vectorul $\vec{\mathscr{E}}$ în unda luminoasă este paralel cu momentul de tranziție $\vec{p}$ al moleculei colorantului (fig. 1a) și nu va fi absorbită atunci cînd $\vec{\mathscr{E}} \perp \vec{p}$ (fig. 1b). Atunci cînd unghiul dintre vectorii $\vec{\mathscr{E}}$ și $\vec{p}$ este diferit de 0° și 90° — lumina este absorbită parțial de către molecula colorantului. Cristalele lichide (C.L.) pentru care permitivitatea dielectrică măsurată pe direcția de orientare medie a axelor lungi moleculare (direcție figurată prin vectorul director $\vec{N}$), notată cu $\varepsilon_{\parallel}$, este mai mare decît permitivitatea dielectrică măsurată pe direcția perpendiculară pe $\vec{N}$ ($\varepsilon_{\perp}$), sînt numite cristale lichide cu anizotropie dielectrică pozitivă ($\Delta\varepsilon = \varepsilon_{\parallel} - \varepsilon_{\perp} > 0$); cele pentru care $\Delta\varepsilon < 0$ se numesc cristale lichide cu anizotropie dielectrică negativă. În consecință, într-un cîmp electric $\vec{E}$ exterior, moleculele unui CL cu $\Delta\varepsilon > 0$ se vor orienta cu axele lungi paralele cu cîmpul $\vec{E}_n$ iar moleculele unui CL cu $\Delta\varepsilon < 0$ se vor orienta perpendicular

* Șef lucrări, Șef. lucrări dr.; Șef lucrări, Catedra fizică

pe direcția lui $\vec{E}$. Dacă în cristalul lichid se introduce un colorant pleocroic, moleculele acestuia vor fi orientate, prin interacție cu moleculele cristalului lichid, într-o structură caracteristică cristalului lichid și a condițiilor fizice exterioare (temperatură, cîmp magnetic, cîmp electric etc.) în care se află acesta.

Forma cea mai utilizată a unei celule pentru cristal lichid este cavitatea formată din doi pereți de sticlă plan-paraleli avînd depus pe fețele interioare un strat conductor transparent ($SnO_2$ sau $In_2O_3$), separați prin

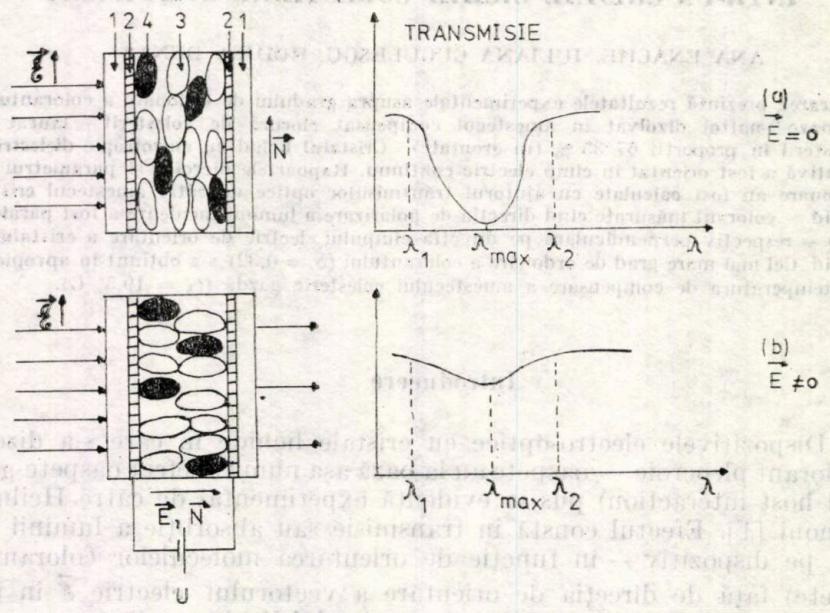



Fig. 1. — Reprezentarea schematică a unei celule cu amestec cristal lichid + colorant și transmisia luminii liniar polarizate :
(a) — transmisia fără cîmp electric în celulă ; (b) — transmisia cu cîmp ;
1 — plăcuțe de sticlă ; 2 — strat conductor ; 3 — molecule de cristal lichid ; 4 — molecule de colorant

distanțori de (5—100) μm grosime. Stratele conductoare de pe cei 2 pereți constituie electrozii celulei. În fig. 1 este prezentată o celulă cu cristal lichid cu anizotropie dielectrică pozitivă în care s-a dizolvat un colorant pleocroic. Pereții interiori ai celulei au fost tratați așa fel încît moleculele cristalului lichid să se așeze orientat pe cei doi pereți, cu axele lungi, în medie, după o aceeași direcție $\vec{N}$, paralele cu pereții (fig. 1a). Aplicînd o diferență de potențial $U$ între cei doi electrozi, cîmpul electric $\vec{E}$ creat între cei doi pereți va orienta moleculele cristalului lichid cu axele lungi în direcția sa, perpendiculară pe electrozi. Moleculele colorantului vor fi orientate de către moleculele cristalului lichid în aceeași direcție (fig. 1b). Presupunem că moleculele colorantului absorb radiațiile electromagnetice în intervalul vizibil ($\lambda_1$ — $\lambda_2$) și momentul de tranziție electronică $\vec{p}$ corespunzător acestei benzi de absorbție este dirijat după axa lungă a moleculei. Dacă celula este iluminată normal cu lumină albă, liniar polarizată, cu

direcția de polarizare $\vec{\mathscr{E}}$ paralelă cu direcția de orientare inițială $\vec{N}$ a moleculelor (fig. 1a), atunci moleculele colorantului vor absorbi lumina în starea fără cîmp electric ($\vec{\mathscr{E}} \parallel \vec{p}$, fig. 1a) și nu vor absorbi în starea cu cîmp ($\vec{\mathscr{E}} \perp \vec{p}$, fig. 1b).

În primul caz celula apare colorată în culoarea complementară intervalului spectral ($\lambda_1 - \lambda_2$) (fig. 1a), iar în al doilea caz — transparentă (fig. 1b). Dacă cristalul lichid are anizotropie dielectrică negativă și pereții celulei sînt tratați așa fel ca, în starea fără cîmp electric în celulă, moleculele cristalului lichid să se așeze cu axele lungi perpendiculare pe pereți, atunci, în aceleași condiții de iluminare ca în fig. 1, celula va transmite lumina în starea fără cîmp electric (starea „off") și o va absorbi în starea de cîmp (starea „on").

Diferența între transmisia în regiunea benzii de absorbție în starea cu cîmp electric în celulă și transmisia din starea fără cîmp (fig. 1), depinde de gradul de ordonare a cristalului lichid însuși în cele două stări, de gradul de ordonare a colorantului de către cristalul lichid, de lungimea relativă a moleculelor colorant-cristal lichid, de gradul de pleocroism al colorantului.

Studiile teoretice pe baze statistice asupra ordonării moleculare în cristale lichide exprimă gradul de ordonare moleculară al acestei faze prin parametrul de ordonare $S$ definit ca :

$$S_{CL} = \frac{1}{2}\overline{(3\cos^2\theta_i - 1)} \qquad (1)$$

unde $\theta_i$ este unghiul dintre axa lungă a moleculei $i$ și direcția medie de orientare $\vec{N}$ în volumul cristalului lichid ; bara superioară parantezei indică medierea pentru toate moleculele masei de cristal lichid considerat. Deci $S = 1$ pentru un cristal lichid perfect ordonat și $S = 0$ pentru un cristal lichid total dezordonat (în stare izotropă).

Evident, experimental, parametrul de ordonare nu se determină măsurînd unghiurile $\theta_i$ pentru fiecare moleculă — ci măsurînd anumite mărimi fizice macroscopice ca susceptibilitate magnetică, polarizabilitate electrică, raportate dicroice etc.

Pentru un colorant raportul dicroic este definit ca : $\frac{A_\parallel}{A_\perp}$ — unde $A_\parallel$ reprezintă absorbția colorantului la lungimea de undă de maximă absorbție ($\lambda_{max}$), atunci cînd direcția de oscilație a vectorului $\vec{\mathscr{E}}$ în unda luminoasă plan polarizată este paralelă cu direcția de orientare medie $\vec{N}$ a moleculelor colorantului, iar $A_\perp$ — absorbția cînd $\vec{\mathscr{E}} \perp \vec{N}$. Parametrul de ordonare a colorantului este evaluat prin raportul dicroic

$$S_{col} = \frac{\frac{A_\parallel}{A_\perp} - 1}{\frac{A_\parallel}{A_\perp} + 2} \qquad (2)$$

Dacă se ține cont de anizotropia cîmpului local creat de polarizația moleculară în cristalul lichid gazdă, atunci se impune corecția [5]:

$$S_{col}^{cr} = \frac{\frac{n_{\parallel}}{n_{\perp}} \cdot \frac{A_{\parallel}}{A_{\perp}} - 1}{\frac{n_{\parallel}}{n_{\perp}} \cdot \frac{A_{\parallel}}{A_{\perp}} + 2} \tag{3}$$

$n_{\parallel}$ și $n_{\perp}$ fiind indicii de refracție ai cristalului lichid gazdă în direcția paralelă, și, respectiv, perpendiculară pe directorul $\vec{N}$.

Dacă moleculele colorantului oaspete au lungimea egală sau mai mare decît moleculele cristalului lichid gazdă, atunci parametrul de ordonare a cristalului lichid se consideră egal cu parametrul de ordonare a colorantului: $S_{CL} = S_{col}$. În cazul în care molecula colorantului este mai scurtă decît molecula cristalului lichid, atunci $S_{CL} > S_{col}$.

Parametrul de ordonare $S_{col}$ reprezentînd o măsură a gradului de ordonare a colorantului oaspete de către cristalul lichid gazdă — reprezintă și o măsură a eficienței dispozitivului electro-optic bazat pe interacția oaspete-gazdă în amestecul respectiv. Un parametru de ordonare $S$ mic înseamnă o absorbție $A_{\perp}$ mare, deci neparalelismul momentului de tranziție $\vec{p}$ al moleculelor colorantului cu directorul $\vec{N}$ în cristalul lichid. În acest caz, fie că moleculele colorantului sînt ordonate cu axele lungi paralele cu $\vec{N}$ dar $\vec{p}$ nu este paralel cu axa lungă geometrică a moleculei, sau că moleculele colorantului, în care $\vec{p}$ este dirijat după axa lungă moleculară, nu sînt ordonate paralel cu $\vec{N}$ (fie ambele cazuri nefavorabile).

S-a constatat că concentrația optimă este de o moleculă colorant oaspete la 100 molecule cristal lichid gazdă [2] și că un grad mare de ordonare (0,8) se obține pentru moleculele poliazoice lungi (opasete) în gazde nematice cu temperatură de tranziție nematic-izotrop ridicată.

Studiile făcute pentru un mare număr de coloranți pleocroici [8, 12, 13, 14] arată că cei mai eficienți în dispozitivele cu cristale lichide sînt coloranții care au un grad mare de solubilitate în cristalul lichid respectiv, parametru de ordine mare și stabilitate chimică.

În scopul utilizării amestecurilor cristal-lichid-colorant în dispozitivele electro-optice cu cele mai bune performanțe (contrast, strălucire, timpi de răspuns, durată de funcționare etc.), s-au sintetizat și studiat un mare număr de coloranți [4, 8, 9, 13].

S-a studiat efectul structurii colorantului asupra parametrului de ordonare în gazde nematice [10], efectul structurii gazdei asupra parametrului de ordonare a colorantului [11], stabilitatea la iluminare [9, 16].

Studiile asupra gradului de ordonare în cristale lichide colesterice sînt puține — din cauza dificultăților experimentale, iar ca solvenți anizotropi cristalele lichide colesterice nu pot fi folosite deoarece nu se pot alinia omogen în volume mari. Dacă, însă, se amestecă un cristal lichid colesteric cu anizotropie dielectrică pozitivă (clorură sau bromură de colesteril) cu un cristal lichid colesteric cu anizotropie dielectrică negativă (un ester de coleste-

ril) în anumite proporții, se obține un amestec compensat — pentru care există o temperatură $T_{nem}$ (funcție de proporția componenților), la care aranjamentul molecular în microdomenii este nematic [3]. Aceste amestecuri pot fi aliniate omogen în volume mari cu ajutorul cîmpurilor electrice. Dar valorile mari ale cîmpului electric necesar comandării tranziției de fază colesteric-nematic a amestecurilor colesterice compensate ($10^6$—$10^7$ V/m) [16] — în comparație cu cîmpurile necesare orientării cristalelor lichide nematice ($\sim 5 \cdot 10^5$ V/m) explică de ce aceste amestecuri nu sînt folosite în aplicațiile industriale bazate pe circuite integrate.

Cristalele lichide colesterice adăugate însă în cantități mici ($\sim 10\%$) amestecurilor nematice cu coloranți pleocroici îmbunătățesc calitatea de strălucire a dispozitivului [4].

Amestecurile compensate sînt folosite însă ca solvenți anizotropi în studiile spectroscopice pentru determinarea direcțiilor de polarizare în benzile de absorbție și fluorescență în U.V. apropiat, derivații de colesteril fiind transparenți pînă la 230 nm și inerți la radiația de fluorescență și fosforescență a moleculelor oaspete dizolvate [3, 6, 7].

În lucrarea de față s-a determinat gradul de ordonare a colorantului xilenazo-β-naftol dizolvat în concentrația de 1% (în greutate) în amestecul compensat clorură de colesteril + laurat de colesteril (67 : 33% în greutate).

Amestecul prezintă fază de cristal lichid numai la răcire și rămîne în această stare la temperatura camerei pe o durată de 12—24 ore, apoi cristalizează.

Temperaturile de tranziție: $t_{solid \to izotrop} = 73°C$; $t_{izotrop \to C.L} = 64°C$; $t_{CL \to izotrop} = 57°C$. Temperatura de compensare pentru acest amestec a fost $t_N = 19{,}5°C$.

**Montaj și rezultate experimentale**

Celulele au fost construite din două plăcuțe de sticlă între care au fost așezați electrozii din folii de cupru (sau aluminiu) de egală grosime, paralele, la distanțe $d = (170—230)$ μm (fig. 2).

În fanta de lățime $d$ și grosime $l$ dintre cei doi electrozi (fig. 2) a fost tras prin capilaritate — amestecul topit (cristal lichid + colorant).

Grosimea $l$ a stratului de cristal lichid a fost de (0,1—0,3) mm. Celula a fost montată într-un cuptor electric pentru termostatare. Schema mon-

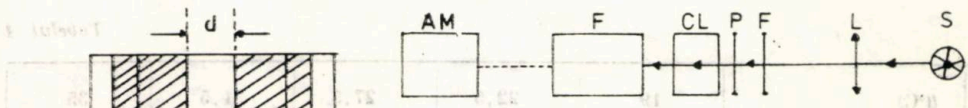



Fig. 3. — Schema montajului experimental

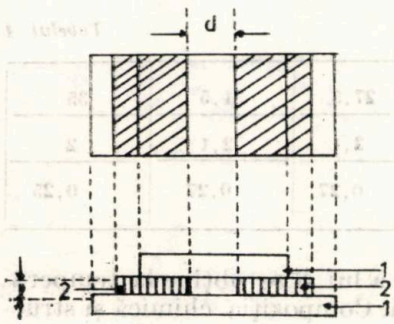



Fig. 2. — Schița celulei pentru determinarea parametrului de ordonare: 1 — plăcuțe de sticlă; 2 — electrozi.

tajului experimental este dată în fig. 3, în care : S — bec cu incandescență (30 W) ; $F$ — filtru interferențial pentru $\lambda = 481$ nm ; $L$ — lentilă ; $P$ — polaroid ; $CL$ — celula cu cristal lichid-termostatată ; $F$ — fotomultiplicator ; $AM$ — aparat de măsură pentru semnalul dat de fotomultiplicator.

Moleculele amestecului (cristal lichid + colorant) au fost orientate de către cîmpul electric $\vec{E}$ creat în celulă ($6{,}5 \cdot 10^6$ V/m) cu axele lungi în direcția medie $\vec{N}$, paralelă cu $\vec{E}$. Tensiunea aplicată între cei 2 electrozi a avut valoarea peste tensiunea critică de orientare nematică a amestecului [16]. Celula a fost iluminată normal cu radiația monocromatică $\lambda = 481$ nm corespunzătoare absorbției maxime a colorantului (fig. 5a). Direcția de oscilație a vectorului $\vec{\mathcal{E}}$ în unda luminoasă incidentă a fost selectată cu ajutorul polaroidului $P$. Lumina transmisă a fost recepționată de fotomultiplicatorul $F$, iar semnalul său măsurat cu aparatul $AM$.

S-a măsurat transmisia luminii liniar polarizată de către stratul de amestec (cristal lichid + colorant) orientat, în funcție de temperatură : $T_{\parallel}$ — transmisia pentru direcția de polarizare $\vec{\mathcal{E}}$ paralelă cu $\vec{E}$ și $T_{\perp}$ — transmisia pentru $\vec{\mathcal{E}} \perp \vec{E}$, (fig. 4). Cu relația $A = -\log T$ au fost calculate absorbțiile de către moleculele colorantului după direcția paralelă cu orientarea medie a axelor lungi moleculare : $A_{\parallel} = -\log T_{\parallel}$ și perpendicular pe această direcție $A_{\perp} = -\log T_{\perp}$. Parametrul de ordonare a colorantului a fost calculat cu relația (2).

Corecția pentru anizotropia cîmpului local de polarizație n-a modificat semnificativ valorile lui $S$. Rezultatele experimentale în funcție de temperatură — pentru rapoartele dicroice și parametrul de ordonare sînt prezentate în tabelul 1.

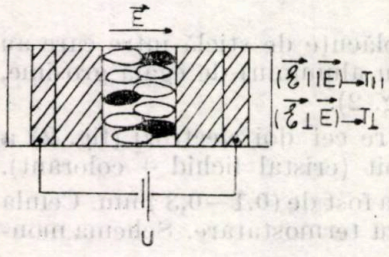



Fig. 4. — Reprezentarea schematică a celulei din fig. 2, conținînd amestec cristal lichid + colorant orientat în cîmp.

*Tabelul 1*

| $t$(°C) | 19 | 22,5 | 27,5 | 31,5 | 35 |
|---|---|---|---|---|---|
| $A_{\parallel}/A_{\perp}$ | 2,4 | 2,3 | 2,1 | 2,1 | 2 |
| $S$ | 0,32 | 0,30 | 0,27 | 0,27 | 0,25 |

S-a constatat că cea mai mare valoare a lui $S$ se obține la temperatura de compensare a cristalului lichid gazdă. Compoziția chimică și struc-

tura moleculară a colorantului (fig. 5b) cît și deviația de la simetria cilindrică a moleculelor gazdă contribuie la un parametru de ordonare mic în acest sistem.

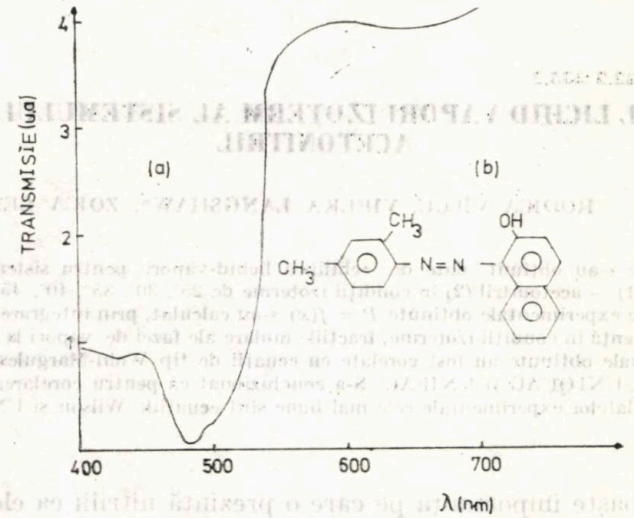



Fig. 5. — (a) Spectrul de transmisie al colorantului xilenazo-β-naftol; (b) — structura sa moleculară.

## BIBLIOGRAFIE

1. *G. H. Heilmeier, L. A. Zanoni*, Appl. Phys. Lett. *13*, 91 (1968).
2. *G. H. Heilmeier, J. A. Castellano, L. A. Zanoni*, Mol. Crist. Liq. Cryst. *8*, 293 (1969).
3. *E. Sackmann, H. Mohwald*, J. Chem. Phys. *58*, 5407 (1973).
4. *D. L. White, G. N. Taylor*, J. Appl. Phys., *45*, 4718 (1974).
5. *L. M. Blinov, V. A. Kizel, V. G. Runyantsev, V. V. Titov*, Journal de Physique, Colloque, C , supplément au nr. 3, Tome 36, 1975, page C1—69.
6. *G. Gottarelli, B. Samori, R. D. Peacock*, J-Chem. Soc., Perkin II, 1208 (1976).
7. *R. Gale, R. D. Peacock, B. Samori*, Chem. Phys., Lett,*37*, 430 (1976).
8. *T. Uchida, C. Shishido, H. Seki, M. Wada*, Mol. Cryst. Liq. Cryst., *34* (Letters), 153 (1977).
9. *T. Uchida, C. Shishido, H. Seki, M. Wada*, Mol. Cryst. Șiq. Cryst., *39*, (1977).
10. *A. Bloom, P. L. Hung*, Mol. Cryst., Liq. Cryst, *40*, 213, (1977).
11. *A. Bloom, P. L. K. Hung, D. Meyerhofer*, Mol. Cryst. Liq. Cryst., *41* (lett), 1 (1977).
12. *J. Constant, E. P. Raynes, J. A. Shanks, D. Coates, G. W. Gray, D. G. Mc. Donnell*, J. Phys D. Appl. Phys, 11, 479 (1978).
13. *A. Bloom, P. L. K. Hung*, Mol. Cryst. Liq. Cryst., *44*, 323 (1978).
14. *P. L. K. Hung, A. Bloom*, Mol. Cryst. Liq. Cryst., *59*, 1 (1980).
15. *H. Seki, C. Shishido, T. Uchida, N. Wada*, Mol. Cryst. Liq. Cryst., *66*, 209 (1981).
16. *I. Cuculescu, A. Enache, C. Florea, R. Bena*, Physica Status Solidi (a),*281*, nr. 1 (1984)

**The Determination of the Orientational Order of a Dye in a Compensated Cholesteric Liquid Cristal**

It was studied the orientational order of xilenazo-β-naphtol dye in the compensated cholesteric mixture cholesteryl chloride + cholesteryl laurate (67 : 33% by weight). The liquid crystal host of positive dielectric anisotropy — was oriented in a nematic structure by a d.c. electric field of $6{,}5 \cdot 10^6$ V/m. The dichroic ratios and order parameter $S$ of the dye were calculated from transmittance measurements of the incident light polarized parallel and perpendicular to the orienting electric field. The maximum value for $S$ (0,32) was obtained near the compensation temperature of the L. C. host (19,5 C).

C.Z.: 541.121 :532.2 :533.2

# ECHILIBRUL LICHID VAPORI IZOTERM AL SISTEMULUI METANOL-ACETONITRIL

RODICA VÎLCU, VIELKA LANGSHAW*, ZOICA GENUȘE **

În lucrare s-au obținut date de echilibru lichid-vapori pentru sistemul binar metanol (1) — acetonitril (2) în condiții izoterme de 25°, 30°, 35°, 40°, 45° și 50°C. Din datele experimentale obținute $P = f(x)$ s-au calculat, prin integrarea ecuației de coexistență în condiții izoterme, fracțiile molare ale fazei de vapori la echilibru. Datele finale obținute au fost corelate cu ecuații de tip Wohl-Margules, Wilson, N.R.T.L., UNIQUAC și UNIFAC. S-a concluzionat că pentru corelarea și generalizarea datelor experimentale cele mai bune sînt ecuațiile Wilson și UNIQUAC.

Se cunoaște importanța pe care o prezintă nitrilii ca elemente componente ale unor amestecuri ce apar la sinteza maselor plastice sau în urma distilării extractive în unele procese industriale. Aceste sisteme prezintă, de asemenea, un deosebit interes datorită faptului că în literatura de specialitate există un număr mare de date experimentale de echilibru lichid-vapori, neprelucrate și necorelate cu diversele modele existente în vederea generalizării lor.

În urma unor îndelungate studii experimentale de echilibru lichid-vapori, s-a ajuns la concluzia că atunci cînd punctele de fierbere ale componenților se află într-un interval de temperatură foarte mare, se recurge la metoda statică de obținere a datelor de echilibru lichid-vapori. Acesta este motivul pentru care studiul sistemului binar metanol-acetonitril a fost abordat prin metoda statică. Datele de echilibru au fost obținute în instalația descrisă anterior [1].

Substanțele utilizate au fost purificate prin distilare fracționată pe coloane de distilare cu talere sau umplutură de mare eficacitate. Puritatea substanțelor a fost verificată prin măsurarea indicilor de refracție

*Tabelul 1*

**Proprietăți fizice ale substanțelor**

| | $d$ (g/cm³) | $n_D^t$ | puritate % |
|---|---|---|---|
| metanol | 0,792 | $1{,}3442^{25°}$ | 99,85 |
| acetonitril | 0,785 | $1{,}3268^{20°}$ | 99,9 |

* Doctorat efectuat în cadrul Catedrei de chimie fizică și tehnologie electrochimică
** Prof. dr. doc. ing. Catedra chimie fizică și tehnologie electrochimică; Rep. Panama; Șef lucrări dr., Catedra chimie fizică

și a densităților componenților. Indicii de refracție au fost măsurați la un refractometru Abbé, termostatat, iar densitățile cu un picnometru cu manta vidată, de capacitate 10 cm³, cu termometru interior.

În tabelul 2 sînt prezentate constantele fizice ale substanțelor. În prima etapă s-au măsurat presiunile de vapori ale componenților puri în vederea corelării și generalizării lor printr-o ecuație de tip Antoine [2].

*Tabelul 2*

**Constantele fizice ale substanțelor**

| | Parametrii critici | | | Constante Antoine [3] | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | $P_c$(atm) | $T_c(K)$ | $V_c$(cm³/mol) | $A$ | $B$ | $C$ |
| Metanol | 78,5 | 513,2 | 118[2] | 7,88503 | 1474,34 | 230 |
| Acetonitril | 47,9 | 547,9 | 173 | 7,39104 | 1495,85 | 250 |

| | Parametrii Rackett | | Constanta Tsonopoulos | | Potențial de ionizare |
|---|---|---|---|---|---|
| | $V_{ref}$ | $x$ | $a$ | $b$ | $I_a$ |
| Metanol | 123,84 | 0,2875 | 0,0878 | 0,05 | 10,85 |
| Acetonitril | 148,83 | 0,31881 | −0,11986 | 0 | 12,39 |

Constantele ecuației Antoine sînt prezentate în tabelul 3. Pentru acetonitril abaterea medie relativă între valorile calculate și măsurate experimental a fost de 0,11, în timp ce pentru metanol 0,02. Pentru fiecare substanță s-a calculat și temperatura de fierbere în condiții standard cu o precizie de $10^{-3}$.

În aceeași instalație și în același mod au fost determinate presiunile totale de saturație ale sistemului metanol (1)-acetonitril (2) la diverse temperaturi de lucru. Datele obținute experimental sînt prezentate în tabelul 3.

Datele de presiune totală de saturație obținute pentru diferitele fracții molare și pentru diferitele temperaturi au fost calculate prin intermediul ecuațiilor Antoine la temperaturile de 25, 30, 35, 40, 45 și 50°C și recorelate cu polinoame de forma :

$$P_m = \sum_{i=0}^{n} A_i x_i^i \qquad (1)$$

Instalația utilizată pentru obținerea datelor de echilibru lichid-vapori nu permite determinarea direct experimentală a compoziției vaporilor la echilibru. În această situație, așa cum arată van Ness [4], există două metode generale de calcul. Prima metodă, numită „indirectă" utilizează expresiile coeficienților de activitate ale fazelor lichide, elaborate pe baza unor modele ale stării lichide. Cea de a doua metodă, „directă", permite calcularea compoziției fazei de vapori din date de presiuni totale

*Tabelul 3*

**Presiuni totale de saturație experimentale și presiuni de saturație calculate în sistemul metanol (1)-acetonitril (2)**

| | $x_1$ | $P_{exp}$ | $P_{calc}$ | P/P · 100 | Parametrii ecuației de corelare a presiunii de saturație |
|---|---|---|---|---|---|
| $t = 25°C$ | .0000 | 89.45 | 89.39 | .067 | A0 = .1176185 |
| | .1714 | 122.58 | 122.67 | −.073 | A1 = .3777811 |
| | .3181 | 134.92 | 134.89 | .022 | A2 = −.9052616 |
| | .3454 | 135.89 | 136.22 | −.240 | A3 = 1.3429461 |
| | .3844 | 138.99 | 137.76 | .170 | A4 = −1.4694633 |
| | 4731 | 140.32 | 140.12 | .147 | A5 = .7709534 |
| | .5940 | 141.60 | 141.71 | −0.77 | A6 = 1.3145885 |
| | .7360 | 141.37 | 141.62 | −.178 | A7 = −2.6859827 |
| | .8260 | 140.42 | 139.85 | .403 | A8 = 1.0560513 |
| | .8855 | 137.01 | 137.55 | −.391 | A9 = .7839400 |
| | .9552 | 132.56 | 132.40 | .118 | A10= −.5361617 |
| | 1.0000 | 126.85 | 126.93 | −.061 | |
| | | | | abaterea medie relativă | 0.16% |
| $t = 30°C$ | 0.000 | 111.86 | 111.84 | .014 | |
| | .1714 | 153.82 | 153.68 | .086 | |
| | .3181 | 169.69 | 169.75 | −.036 | |
| | .3454 | 171.04 | 171.58 | −.313 | A0 = .1471634 |
| | .3844 | 174.03 | 173.76 | .159 | A1 = .4624354 |
| | .4731 | 177.25 | 177.33 | −.040 | A2 = −.9939402 |
| | .5940 | 180.64 | 180.14 | .276 | A3 = 1.071780 |
| | .7360 | 180.78 | 180.82 | −.024 | A4 = −.4719412 |
| | .8260 | 178.42 | 178.84 | −.236 | |
| | .8835 | 176.07 | 175.92 | .087 | |
| | .9552 | 169.61 | 169.64 | −.017 | |
| | 1.0000 | 163.86 | 163.78 | .050 | |
| | | | | abaterea medie relativă | 0.112% |
| $t = 35°C$ | 0000 | 138.81 | 138.87 | − 047 | |
| | .1714 | 191.08 | 190.75 | .172 | |
| | .3181 | 211.74 | 211.74 | −.002 | A0 = .1827303 |
| | .3844 | 217.57 | 217.30 | .124 | A1 = .5560786 |
| | .4731 | 222.58 | 222.63 | −0.21 | A2= −1.0486851 |
| | .5940 | 227.96 | 227.34 | .273 | A3 = .6433067 |
| | .7360 | 228.67 | 228.82 | −.066 | A4 = .83081 5 |
| | .8260 | 225.09 | 226.16 | −.475 | A5 = −1.4367075 |
| | .8835 | 223.47 | 222.45 | .355 | A6 = .5483425 |
| | .95552 | 215.37 | 215.40 | −.012 | |
| | 1,0000 | 209.67 | −.061 | | |
| | | | | abaterea medie relativă | 0.172% |
| $t = 40°C$ | 0.0000 | 170.97 | 170.91 | 0.037 | A0 = .2248779 |
| | .1714 | 235.17 | 235.23 | −.026 | A1 = .6700672 |
| | .3181 | 262.23 | 261.91 | .122 | A2 = −1.0929918 |
| | .3454 | 264.40 | 265.14 | −.282 | A3 = .1406670 |
| | .3844 | 269.75 | 269.20 | .203 | A4 = 1.4779940 |
| | .4731 | 276.36 | 276.75 | −.141 | A5 = − .5574751 |
| | .0940 | 284.77 | 284.23 | .188 | A6 = .1385345 |
| | .7360 | 286.28 | 286.47 | −.068 | A7 = −3.2929420 |
| | .8250 | 282.05 | 282.97 | −.326 | A8 = 2.2278900 |

(continuare tabelul 3)

| | $x_1$ | $P_{exp}$ | $P_{calc}$ | $\Delta P/P \cdot 100$ | Parametrii ecuației de corelare a presiunii de saturație |
|---|---|---|---|---|---|
| | .8835 | 280.36 | 278.99 | .488 | A9 = 2.0152044 |
| | .9552 | 271.50 | 272.27 | −.282 | A10= −1.6024055 |
| | | | | abaterea medie relativă | 0.187% |
| $t = 45°C$ | 0.0000 | 209.09 | 209.09 | .002 | |
| | .1714 | 286.89 | 286.96 | −.025 | = |
| | .3181 | 322.46 | 321.48 | .304 | A0 .2751134 |
| | .3454 | 325.00 | 325.96 | −.296 | A1 = .8195812 |
| | .3844 | 331.82 | 331.64 | .054 | A2= −1.5053940 |
| | .4731 | 341.35 | 342.01 | −.194 | A3 = 1.1649666 |
| | .5940 | 352.39 | 351.52 | .248 | A4 = .6859646 |
| | .7360 | 354.99 | 355.12 | −.037 | A5 = −1.9944508 |
| | .8260 | 351.12 | 351.91 | −.224 | A6 = .7939801 |
| | .8835 | 347.97 | 347.43 | .155 | |
| | .9552 | 339.91 | 339.59 | .066 | |
| | 1.0000 | 334.03 | 334.22 | −.056 | |
| | | | | abaterea medie relativă | 0.138% |
| $t = 50°C$ | .0000 | 254.01 | 253.73 | .109 | A0 = .3338601 |
| | .1714 | 347.11 | 347.97 | −.247 | A1 = .9711804 |
| | .3181 | 393.84 | 392.04 | .458 | A2 = −1.7348900 |
| | .3454 | 396.69 | 397.85 | −.292 | A3 = 2.0186138 |
| | .3844 | 405.15 | 405.23 | −.019 | A4 = −2.3499565 |
| | .4731 | 418.77 | 418.88 | −.026 | A5 = 2.2949514 |
| | .5940 | 432.20 | 431.87 | .077 | A6 = 1.9472749 |
| | .7360 | 436.23 | 436.93 | −.160 | A7 = −5.7727146 |
| | .8260 | 434.39 | 433.16 | .284 | A8 = .8747574 |
| | .8835 | 427.59 | 428.78 | −.277 | A9 = 3.1516641 |
| | .9552 | 422.79 | 422.60 | .126 | A10= − .0713387 |
| | 1.0000 | 416.41 | 416.60 | −.047 | A11= −1.0152292 |
| | | | | abaterea medie relativă | 0.177% |

prin integrarea ecuației de coexistență, o ecuație de ordinul 1 care admite soluții numerice fezabile și care trebuie să fie satisfăcută cînd coexistă fazele în echilibru. Pentru condiții izoterme forma finală, de lucru, a ecuației de coexistență este:

$$\frac{dy}{dx} = \frac{U\, y_1(1 - y_1)}{(y_1 - x_1)} \cdot \frac{dP}{dx} \qquad (2)$$

în care funcția $U$ trebuie evaluată fie din date experimentale $P-V-T$ fie dintr-o ecuație de stare. Utilizînd pentru faza de vapori ecuația virială de stare, funcția U ia forma:

$$U = \frac{x_1 B_{11} + x_2 B_{22} - V^L}{RT} + \frac{1}{P} \qquad (3$$

Coeficienții viriali ai substanțelor pure au fost apreciați cu o ecuație de tip Tsonopoulos [5], ai cărei parametri sînt indicați în tabelul 2.

Volumul amestecului de lichid s-a considerat o funcție liniară de fracțiile molare în raport cu volumele molare ale componenților puri adică

$$V^L = x_1 V_1 + x_2 V_2 \qquad (4)$$

deoarece neglijarea variației de volum după amestecare nu influențează calculele datorită valorilor mărimilor care apar în expresia lui $U$.

Integrarea numerică s-a realizat aplicînd metoda Runge-Kutta [6].

Pentru începerea integrării, datorită formei ecuației de lucru care prezintă puncte singulare la valorile extreme ale concentrațiilor $x_1 = 0$ și $x_1 = 1$ și în punctul azeotrop — s-a aplicat dezvoltarea în seria Taylor, în apropierea acestor puncte extreme.

Pentru sistemul metanol (1) — acetonitril (2), din valorile presiunii de saturație funcție de compoziție, din valorile tangentelor $dP/dx$ în funcție de $x_1$ și imprimînd pasul de calcul în raport cu fracția molară $x_1$ de 0,001, prin integrarea ecuației de coexistență, se calculează fracția molară a fazei de vapori, la echilibru.

Valorile sînt indicate în tabelul 4. Din examinarea globală a datelor obținute, se constată că sistemul prezintă puncte azeotropice, pentru temperaturile de lucru, azeotropi care se deplasează la temperaturi și presiuni mai ridicate spre fracții molare mai mari, astfel că în timp ce la 25°C azeotropul este caracterizat de fracția molară în raport cu metanolul de 0,6638 și presiunea de 141,94 mm Hg, la 50° azeotropul apare la o fracție molară de 0,7178 și la o presiune de 436,8 mm Hg. Toate calculele s-au efectuat la parametrul ajustabil $K_{ij} = 0{,}02$, pentru că abaterile de la criteriul consistenței Redlich-Kister înregistrează în acest caz valoarea cea mai mică.

Odată obținute datele complete de echilibru lichid-vapori, s-a putut trece la corelarea și generalizarea datelor obținute izoterm.

Ne-am propus în acest scop corelarea datelor cu ecuații de tip Wohl-Margules, cu ecuații bazate pe conceptul de concentrație locală — ecuațiile Wilson, NRTL și UNIQUAC.

Rezultatele studiului sistematic comparativ al abaterilor mărimilor recalculate cu ajutorul ecuațiilor de corelare pentru $g^E/RT$, $\gamma_1$, $\gamma_2$, $P$, $x_1$ și $y_1$, $K_1$ și $K_2$ sînt prezentate în tabelul 5.

Analiza acestuia ne arată imediat că cea mai bună ecuație pentru corelarea datelor de echilibru în sistem metanol (1) — acetonitril (2) pentru valorile entalpiilor libere de exces Gibbs adimensionale, este ecuația Wilson pentru toate temperaturile de lucru.

Pentru valorile recalculate ale presiunilor de saturație se obțin abateri comparabile ca ordin de mărime și valoare pentru ecuațiile Wilson și UNIQUAC, în timp ce cu ecuația NRTL se obțin abateri cu un ordin de mărime mai mare. Același lucru se întîmplă și în cazul compozițiilor de echilibru recalculate, motiv pentru care avem la dispoziție încă un criteriu de selecție al ecuațiilor de corelare.

S-a încercat și corelarea cu ecuația UNIFAC; datele de corelare în raport cu $g^E/RT$ și $\gamma_1$ și $\gamma_2$ sînt mai mici decît datele experimentale.

*Tabelul 4*

**Compoziţiile fazelor de vapori calculate prin integrarea ecuaţiei de coexistenţă şi dP/dx pentru sistemul metanol(1)-acetonitril(2) la 25, 30, 35, 40, 45 şi 50° C**

| | $x_1$ | $y_1$ | $P(y)$ | $dP/dx$ | |
|---|---|---|---|---|---|
| 25°C | .1050 | .2781 | 113.01 | 171.63 | $(y')_0 = 4.11694$ |
| | .2050 | .4044 | 126.41 | 101.62 | |
| | .3050 | .4786 | 134.17 | 57.08 | $(y'')_0 = -43.28142$ |
| | .4050 | .5284 | 138.43 | 30.55 | |
| | .5050 | .5695 | 140.68 | 15.95 | |
| | .6050 | .6204 | 141.78 | 6.28 | |
| | .9450 | .9046 | 133.35 | − 88.84 | $(y)_1 = 2.174543$ |
| | | | | | $(y'')_1 = 20.626144$ |
| 30°C | .1050 | .2776 | 141.32 | 218.10 | $(y')_0 = 4.03753$ |
| | .2050 | .4062 | 158.53 | 132.07 | |
| | .3050 | .4828 | 168.77 | 77.28 | $(y'')_0 = -40.09162$ |
| | .4050 | .5360 | 174.74 | 45.10 | |
| | .5050 | .5816 | 178.26 | 26.92 | |
| | .6050 | .6339 | 180.30 | 14.16 | |
| | | | | | $(y') = 1.902928$ |
| | .9450 | .9099 | 170.75 | −104.75 | $(y'') = 11.068596$ |
| 35°C | .1050 | .2861 | 175.09 | 273.71 | $(y')_0 = 3.92930$ |
| | .2050 | .4075 | 196.98 | 170.51 | |
| | .3050 | .4868 | 210.42 | 103.91 | $(y'')_0 = -36.37167$ |
| | .4050 | .5436 | 218.72 | 65.77 | |
| | .5050 | .5941 | 224.12 | 44.03 | $x_{azeotrop} = .70393$ |
| | .6050 | .6481 | 227.63 | 25.65 | |
| | .6550 | .6773 | 228.64 | 14.13 | |
| | | | | | $(y') = 1.645928$ |
| | .9450 | .9170 | 216.56 | −111.94 | $(y'')_1 = 5.003354$ |
| 40°C | .1050 | .2759 | 215.48 | 343.28 | $(y4)_0 = 3.85551$ |
| | .2050 | .4093 | 243 12 | 216.29 | |
| | .3050 | .4897 | 260.21 | 133.17 | $(y'')_0 = -33.45772$ |
| | .4050 | .5485 | 271.13 | 90.69 | |
| | .5050 | .6039 | 279.05 | 68.87 | $x_{azeotrop} = 0.705$ |
| | .6050 | .6615 | 284.86 | 41.86 | |
| | .6550 | .6877 | 286.32 | 21.50 | |
| | | | | | $(y')_1 = 1.708294$ |
| | .9450 | .9222 | 273.42 | −108.64 | $(y'')_1 = 15.420582$ |
| 45°C | .1050 | .2731 | 262.95 | 413.54 | $(y')_0 = 3.84103$ |
| | .2050 | .4075 | 296.80 | 272.66 | |
| | .3050 | .4928 | 319.15 | 181.78 | $(y'')_0 = -34.63893$ |
| | .4050 | .5566 | 334.34 | 126.35 | |
| | .5050 | .6123 | 345.02 | 88.71 | $x_{azeotrop} = .71757$ |
| | .6050 | .6655 | 352.12 | 52 12 | |
| | .7050 | .7142 | 355.17 | 6.62 | |
| | | | | | $(y')_1 = 1.357100$ |
| | .9450 | .9273 | 340.89 | −117.13 | $(y')_1 = .512706$ |
| 50°C | .1050 | .2709 | 318.28 | 504.81 | $(y')_0 = 3.76007$ |
| | .2050 | .4084 | 360.37 | 345.70 | |
| | .3050 | .4967 | 389.03 | 235.08 | $(y'')_0 = -32.9848$ |
| | .4050 | .5623 | 408.76 | 165.28 | |
| | .5050 | .6192 | 422.92 | 119.99 | $x_{azeotrop} = .71777$ |
| | .6050 | .6733 | 432.71 | 73.56 | |
| | .7050 | .7183 | 436.99 | 9.13 | |
| | | | | | $(y')_1 = 1.375628$ |
| | .9450 | .9327 | 423.28 | − 97.82 | $(y'')_1 = 9.142602$ |

*Tabelul 5*

**Abaterile mărimilor calculate cu ajutorul ecuațiilor Margules (M), NRTL (N), Wilson (W), UNIQUAC (U), de la valorile experimentale în sistemul metanol-acetonitril**

| $t$ (°C) | Model | $K_{ij}$ | Abaterea $RK$ | $a_{12}$ | $g^E/RT$ maxim | Parametrii de interacțiuni | | Abateri standard în | | | | | | Abateri relative (%) | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | | 1–2 | 2–1 | $g^E/RT$ | $\gamma_1$ | $\gamma_2$ | $P$ | $x_1$ | $y_1$ | $K_1$ | $K_2$ |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 |
| 25 | | 0,00 | 0.0014 | | | | | | | | | | | | |
| | *M* | | | | | 0,476 | 0,4300 | 0,11135 | | | | | | | |
| | *W* | | | | | 584,54 | 145,31 | 0,00279 | 0,02284 | 0,03656 | 0,496 | 0,00589 | 0,00638 | 1,15 | 1,56 |
| | *N* | | | 0,2 | | 175,91 | 486,76 | 0,00293 | 0,02208 | 0,13034 | 2,449 | 0,01102 | 0,01296 | 1,06 | 5,04 |
| | *U* | | | | | 47,77 | 417,989 | 0,00284 | 0,01902 | 0,03990 | 0,478 | 0,00584 | 0,00628 | 1,07 | 1,58 |
| | | 0,01 | 0,0009 | | 0,262 | | | | | | | | | | |
| | *M* | | | | | 0,477 | 0,4314 | 0,11173 | | | | | | | |
| | *W* | | | | | 586,08 | 146,69 | 0,00279 | 0,02296 | 0,03665 | 0,491 | 0,00589 | 0,00635 | 1,15 | 1,55 |
| | *N* | | | 0,2 | | 178,06 | 486,81 | 0,00293 | 0,02326 | 0,13030 | 2,461 | 0,01101 | 0,01296 | 1,09 | 5,03 |
| | *U* | | | | | 49,34 | 417,77 | 0,00285 | 0,01889 | 0,03990 | 0,475 | 0,00686 | 0,00628 | 1,05 | 1,58 |
| | | 0,02 | | | 0,2628 | | | | | | | | | | |
| | *M* | | | | | 0,4793 | 0,4327 | 0,11208 | | | | | | | |
| | *W* | | | 0,2 | | 586,61 | 148,00 | 0,0028 | 0,0232 | 0,03674 | 0,486 | 0,00589 | 0,00633 | 1,15 | 1,55 |
| | *N* | | | | | 177,64 | 489,61 | 0,00293 | 0,02449 | 0,13279 | 2,488 | 0,01110 | 0,01307 | 1,05 | 5,07 |
| | *U* | | | | | 50,01 | 418,66 | 0,00285 | 0,01902 | 0,03990 | 0,478 | 0,00584 | 0,00628 | 1,05 | 1,58 |
| 30 | | 0,00 | −0,0002 | | 0,2525 | | | | | | | | | | |
| | *M* | | | | | 0,4562 | 0,4238 | 0,10744 | | | | | | | |
| | *W* | | | | | 559,40 | 154,93 | 0,00154 | 0,01641 | 0,01641 | 0,403 | 0,00355 | 0,00385 | 0,79 | 0,79 |
| | *N* | | | 0,2 | | 211,85 | 437,35 | 0,00157 | 0,02628 | 0,08848 | 2,458 | 0,00689 | 0,00799 | 1,06 | 3,44 |
| | *U* | | | | | 58,17 | 395,43 | 0,00151 | 0,01457 | 0,01943 | 0,376 | 0,00344 | 0,00365 | 0,70 | 0,82 |
| | | 0,01 | −0,0006 | | 0,2535 | | | | | | | | | | |
| | *M* | | | | | 0,4580 | 0,4254 | 0,1078 | | | | | | | |
| | *W* | | | | | 561,10 | 156,52 | 0,00155 | 0,0163 | 0,01634 | 0,396 | 0,00354 | 0,00382 | 0,79 | 0,78 |
| | *N* | | | 0,2 | | 211,54 | 440,30 | 0,00157 | 0,02804 | 0,09009 | 2,493 | 0,00698 | 0,00811 | 1,11 | 3,48 |
| | *U* | | | | | 58,61 | 396,95 | 0,00152 | 0,01493 | 0,01946 | 0,369 | 0,00344 | 0,00363 | 0,69 | 0,82 |
| | | 0,02 | −0,0012 | | 0,2544 | | | | | | | | | | |
| | *M* | | | | | 0,4597 | 0,4269 | 0,10825 | | | | | | | |
| | *W* | | | | | 563,14 | 157,61 | 0,00156 | 0,01948 | 0,3915 | 0,392 | 0,00354 | 0,00379 | 0,79 | 0,77 |
| | *N* | | | 0,2 | | 215,36 | 438,76 | 0,00158 | 0,0299 | 0,0903 | 2,51 | 0,00694 | 0,00809 | 1,19 | 3,44 |
| | *U* | | | | | 59,94 | 397,17 | 0,00153 | 0,01526 | 0,0193 | 0,365 | 0,00348 | 0,00364 | 0,70 | 0,82 |

| | | | | | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 35 | | 0,00 | −0,0014 | | 0,2448 | | | | | | | | | | |
| | M | | | | | 0,4372 | 0,4148 | 0,10399 | | | | | | | |
| | W | | | | | 538,43 | 159,15 | 0,00144 | 0,01799 | 0,02151 | 0,3963 | 0,0023 | 0,0028 | 0,61 | 0,73 |
| | N | | | 0,2 | | 235,59 | 399,92 | 0,00092 | 0,03327 | 0,0723 | 2,62 | 0,0047 | 0,0054 | 1,18 | 2,75 |
| | U | | | | | 64,57 | 377,20 | 0,00109 | 0,01399 | 0,0144 | 0,31 | 0,0020 | 0,0024 | 0,51 | 0,64 |
| | | 0,01 | −0,0020 | | 0,2459 | | | | | | | | | | |
| | M | | | | | 0,4392 | 0,4166 | 0,1044 | | | | | | | |
| | W | | | | | 540,25 | 160,96 | 0,00146 | 0,01891 | 0,02166 | 0,397 | 0,0022 | 0,0027 | 0,61 | 0,72 |
| | N | | | 0,2 | | 237,99 | 400,43 | 0,00092 | 0,03561 | 0,07318 | 2,670 | 0,0047 | 0,0055 | 1,27 | 2,74 |
| | U | | | | | 64,67 | 379,38 | 0,0011 | 0,01521 | 0,01874 | 0,312 | 0,0024 | 0,0024 | 0,50 | 0,63 |
| | | 0,02 | −0,0029 | | 0,2469 | | | | | | | | | | |
| | M | | | | | 0,4411 | 0,4153 | 0,1049 | | | | | | | |
| | W | | | | | 542,52 | 162,12 | 0,00147 | 0,02006 | 0,02173 | 0,402 | 0,0022 | 0,0027 | 0,61 | 0,71 |
| | N | | | 0,2 | | 237,98 | 403,32 | 0,00093 | 0,03765 | 0,07457 | 2,715 | 0,0048 | 0,0057 | 1,33 | 2,76 |
| | U | | | | | 66,08 | 379,76 | 0,0011 | 0,0161 | 0,01887 | 0,317 | 0,0021 | 0,0024 | 0,051 | 0,63 |
| 40 | | 0,00 | 0,0027 | | 0,2363 | | | | | | | | | | |
| | M | | | | | 0,4187 | 0,4040 | 0,1004 | | | | | | | |
| | W | | | | | 518,38 | 161,09 | 0,00208 | 0,01743 | 0,04036 | 0,70 | 0,0047 | 0,0050 | 0,77 | 1,34 |
| | N | | | 0,2 | | 255,84 | 365,20 | 0,00161 | 0,03446 | 0,07497 | 2,93 | 0,0056 | 0,0062 | 0,40 | 2,63 |
| | U | | | | | 68,21 | 361,63 | 0,0018 | 0,01441 | 0,03805 | 0,62 | 0,0045 | 0,0048 | 0,71 | 1,29 |
| | | 0,01 | 0,00189 | | 0,2375 | | | | | | | | | | |
| | M | | | | | 0,4208 | 0,4060 | 0,1009 | | | | | | | |
| | W | | | | | 519,98 | 163,51 | 0,00209 | 0,01807 | 0,04073 | 0,70 | 0,0046 | 0,0049 | 0,77 | 1,33 |
| | N | | | 0,2 | | 256,66 | 367,71 | 0,00162 | 0,0368 | 0,0761 | 2,99 | 0,0057 | 0,0063 | 1,47 | 2,63 |
| | U | | | | | 68,63 | 363,63 | 0,00178 | 0,01523 | 0,03813 | 0,62 | 0,0045 | 0,0047 | 0,71 | 1,28 |
| 45 | | 0,00 | 0,000576 | | 0,2283 | | | | | | | | | | |
| | M | | | | | 0,4009 | 0,3901 | 0,0971 | | | | | | | |
| | W | | | | | 505,08 | 154,10 | 0,00292 | 0,01589 | 0,04553 | 1,0792 | 0,00450 | 0,00473 | 0,76 | 1,43 |
| | N | | | 0,2 | | 260,85 | 344,14 | 0,00252 | 0,03627 | 0,06380 | 3,402 | 0,00414 | 0,00486 | 1,42 | 2,12 |
| | U | | | | | 65,94 | 351,87 | 0,00266 | 0,01335 | 0,04313 | 0,988 | 0,00428 | 0,00440 | 0,65 | 1,36 |
| | | 0,01 | −0,0046 | | 0,2296 | | | | | | | | | | |
| | M | | | | | 0,4032 | 0,3923 | 0,0977 | | | | | | | |
| | W | | | | | 507,59 | 155,98 | 0,00293 | 0,01730 | 0,04575 | 1,093 | 0,0046 | 0,00468 | 0,75 | 1,40 |
| | N | | | | | 262,84 | 345,78 | 0,00252 | 0,03880 | 0,06467 | 3,479 | 0,00414 | 0,00498 | 1,58 | 2,10 |
| | U | | | | | 66,35 | 354,19 | 0,00267 | 0,01503 | 0,04321 | 1,005 | 0,00423 | 0,00442 | 0,67 | 1,33 |
| | | 0,02 | 0,0004 | | 0,2309 | | | | | | | | | | |
| | M | | | | | 0,4054 | 0,3944 | 0,09871 | | | | | | | |
| | W | | | | | 510,02 | 157,67 | 0,00294 | 0,0188 | 0,0459 | 1,109 | 0,0044 | 0,0046 | 0,76 | 1,37 |
| | N | | | 0,2 | | 262,90 | 349,20 | 0,00253 | 0,0412 | 0,0656 | 3,583 | 0,00419 | 0,0051 | 1,58 | 2,19 |
| | U | | | | | 76,22 | 355,74 | 0,00267 | 0,0166 | 0,0433 | 1,025 | 0,00419 | 0,0440 | 0,71 | 1,30 |

*Tabelul 5* (continuare)

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 50 | | 0,00 | 0,0009 | | 0,2198 | | | | | | | | | | |
| | *M* | | | | | 0,3817 | 0,3764 | 0,09309 | | | | | | | |
| | *W* | | | | | 486,35 | 150,75 | 0,00386 | 0,01876 | 0,0639 | 1,786 | 0,0066 | 0,0068 | 1,02 | 2,11 |
| | *N* | | | 0,2 | | 272,71 | 314,53 | 0,00349 | 0,04080 | 0,0759 | 3,916 | 0,0055 | 0,00615 | 1,53 | 2,57 |
| | *U* | | | | | 67,42 | 336,36 | 0,00562 | 0,01630 | 0,0630 | 1,673 | 0,0064 | 0,0065 | 0,92 | 2,03 |
| | | 0,01 | 0,0006 | | 0,2218 | | | | | | | | | | |
| | *M* | | | | | 0,3866 | 0,3810 | 0,09426 | | | | | | | |
| | *W* | | | 0,2 | | 488,87 | 153,02 | 0,00387 | 0,01997 | 0,0643 | 1,795 | 0,0067 | 0,0067 | 1,01 | 2,08 |
| | *N* | | | | | 273,90 | 317,32 | 0,00349 | 0,04067 | 0,0767 | 4,034 | 0,0055 | 0,00623 | 1,61 | 2,55 |
| | *U* | | | | | 66,76 | 340,21 | 0,00363 | 0,01802 | 0,0620 | 1,689 | 0,00635 | 0,00644 | 0,92 | 1,99 |
| | | 0,02 | 0,0005 | | 0,2226 | | | | | | | | | | |
| | *M* | | | | | 0,3842 | 0,3788 | 0,09369 | | | | | | | |
| | *W* | | | | | 491,34 | 154,99 | 0,00389 | 0,02128 | 0,06464 | 1,81 | 0,00666 | 0,0066 | 1,01 | 1,049 |
| | *N* | | | 0,2 | | 276,89 | 318,10 | 0,0035 | 0,04138 | 0,07743 | 4,16 | 0,0055 | 0,0063 | 1,71 | 2,52 |
| | *U* | | | | | 68,36 | 341,04 | 0,0036 | 0,01919 | 0,06243 | 1,70 | 0,0063 | 0,0064 | 0,93 | 1,96 |

Deci forma actuală a ecuației UNIFAC, pentru sistemul studiat de noi, nu dă o imagine clară a corelării și putem considera că acest lucru s-ar datora faptului că contribuția grupării OH în calculul parametrului de interacțiune este încă discutabilă.

În literatura de specialitate au fost obținute, pentru acest sistem, date izoterme la 20, 70 și 120° de către Muthu și Patrick [7]. Aceste date au fost prelucrate de noi în aceeași modalitate și s-a concluzionat că ecuația Wilson este cea care reflectă cel mai bine comportarea sistemului, în special în raport cu valoarea $g^E/RT$.

Din datele obținute se constată că maximul curbei $g^E/RT$ în funcție de $x_1$ scade în mod firesc cu creșterea temperaturii. Așa cum arată Nagata [8], $g^E/RT$ reprezintă suma tuturor contribuțiilor energetice fizice și chimice care apar la formarea soluției; se știe de asemenea că atît acetonitrilul cît și metanolul se autoasociază în soluție în prezența unui solvent inert sau neinert. Deci se formează complecși de autoasociație între moleculele acetonitrilului sau metanolului și complecși de asociație între moleculele acetonitrilului și metanolului.

Acest lucru se reflectă energetic în valoarea lui $g^E/RT$. Pe măsura ridicării temperaturii o parte din complecșii de autoasociere sau complecșii micști se desfac și valoarea lui $g^E/RT$ scade cu creșterea temperaturii.

## BIBLIOGRAFIE

1. *R. Vilcu, Z. Cenușe, F. Gothard, V. Langshaw*, Revue Roumaine de Chimie, 28, 9—10 891 (1983).
2. *J. M. Prausnitz, C. A. Eckert, V. Orye, J. P. O'Connel*, „Computer Calculations for Multicomponent Vapour Liquid Equilibria", Prentice-Hall, Inc. Englewood Cliffs, N.Y. 1968.
3. *V. Langshaw*, Teză de doctorat, București, 1982.
4. *H. C. Van Ness* „Classical Thermodynamics of Nonelectrolytes Solutions", Pergamon Press New York, 1969.
5. *C. Tsonopoulos*, A. I. Ch. E. Y., 20, 263 (1974).
6. *E. Hala, I. Wichterle, J. Polak*, „Vapor-Liquid Equilibrium Date Normal Pressures", Pergamon Press, Oxford, 1968.
7. *O. Muthu, Y. Patrick, B. D. Smith*, J. Chem. Eng. Data., 25, 163 (1980).
8. *I. Nagata*, „Fluid Phase Equilibria", 3, 1 (1979).

**The Izothermal Variation in Methanol-Acetonytril System**

Using a isotensioscopic method, the isothermal variation of the total pressure with composition was measured at 25, 30, 35, 40, 45 and 50°C in methanol-acetonytril system.

The vapour composition at the equilibrium and the activity coefficients were calculated using consistency equations.

The predicting performances of $g^E/RT$, $\gamma_1$, $\gamma_2$, $x_1$, $y_1$, P were evaluated by means of the Margules, Wilson, NRTL and UNIQUAC equations.

C.Z.: 666.942

# INTERPRETATION BASED ON ACID-BASE RELATIONSHIPS REGARDING THE INFLUENCE OF ADDED FLUORINE COMPOUNDS ON THE CRYSTALLIZATION OF PORTLAND CEMENT CLINKER CONSTITUENTS

I. TEOREANU*

A correlation is found between the effect of added fluorine compounds (acting on the crystallization of silicate minerals from clinker) and the acid-base equilibria which occur during the formation of portland cement clinker. Fluorine anions shift the above mentioned equilibria towards promoting the crystallization processes while cations from the admixed minerals shift the acid-base equilibria according to their relative electronegativity with respect to calcium.

## I. Introduction

Generally, the characteristics features of a chemical system and particularly those of an oxidic system are well understood in terms of the acid-base concept. On this ground one can also discuss and interpret the characteristic features of melts appearing during the portland cement clinker formation in terms of acid-base equilibria which are established within the system. A decisive factor both for the completeness and the morphology of minerals of portland cement clinker, and in particular of alite is the appearance and the characteristic features of the melts. By the same token one could also discuss the crystallization of the clinker components and the effect of added fluorine compounds on these crystallization processes.

The clinker liquid phase is an aluminoferrite melt, basic and slightly associated. The portland cement clinker melts mainly consist of coordinate groups with $Si^{4+}$, $Al^{3+}$, and $Fe^{3+}$ as central ions together with other ions such as $Ca^{2+}$ and $O^{2-}$. The relative low viscosity of melts at the formation temperature of clinker is associated with the low degree of polymerization of coordinative groups. Therefore the silicon ions are predominantly involved in $[SiO_4]$ groups, while the $Al^{3+}$ and $Fe^{3+}$ ions as tetrahedral or octahedral arrangements. $Fe^{3+}$ and $Al^{3+}$ ions will display acidic properties, in tetrahedral coordination, while basic properties become predominant in octahedral coordination. The Me-O bond is stronger in tetrahedral arrangements than in octahedral ones. As a result, in melts, the $[Me^{III}O_4]$ groups are virtually undissociated, while the octahedral groups

* Prof dr. doc. Chair of Silicates and Oxides Compounds Technology

are dissociated as $Me^{3+} + 6\ O^{2-}$. The latter ions together with $Ca^{2+}$ have a high mobility, as well as high diffusion coefficients due to a lower activation energy for their displacement than that of both $Al^{3+}$ and $Fe^{3+}$ ions involved in tetrahedral arrangements. Among the various coordination species of the amphoteric element in melts the following equilibria are established [1,2]:

$$[MeO_4] \rightleftharpoons Me^{3+} + 4\ O^{2-} \quad (1)$$

$$[MeO_6] \rightleftharpoons Me^{3+} + 6\ O^{2-}. \quad (2)$$

As a result of their dissociation in melts into $Me^{+}$ ($Me^{2+}$) and $O^{2-}$, the alkaline and alkaline-earth oxides are $O^{2-}$ donors. The replacement of CaO by oxides containing alkaline (K, Na) or alkaline—earth elements (Sr, Ba), which are less electronegative than calcium, shift the equilibrium towards the more stable complexes of the type $[MeO_4]$ (see eq. (1)) associated with a corresponding increase in the viscosity of the melt. Elements such as sulphur, phosphorus, boron and related ones, form with oxygen anionic complexes as $[SO_4]$, $[PO_4]$, $[BO_4]$ in which the cation-oxygen bond is strong. Thus the concentration of oxygen ions in the melt is lowered, and the balance will be restored via equilibrium (1) by further dissociation of complexes $[MeO_4]$. Therefore the viscosity of the melt lowered, and the diffusion coefficients of the structural constituents increase. Ions which contribute to weaken the Al(Fe)-O bond determine also the shift towards the right hand side of equilibrium (1); such ions are for instance $F^-$ and $Cl^-$. The fluoride anion has a similar effect on the Si—O bond. As a consequence this results in a lower viscosity of the melt, with an increase of the diffusion phenomena.

Timashev and Osokin [3] have studied the influence of various admixtures on the viscosity of molten portland cement clinker, showing (as depicted in fig. 1) the dependence of viscosity versus the electronegativity of added elements.

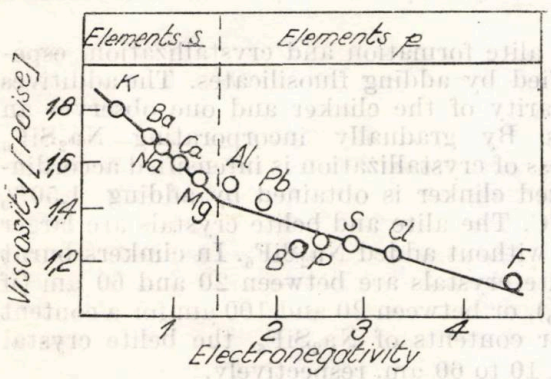



Fig. 1. The influence of electronegativity of *s* and *p* elements on the viscosity of portland cement clinker melts.

The change in the viscosity of the melt and consequently of the intensity of diffusion phenomena within the melt, have direct consequence on the crystallization processes of minerals from clinker, especially alite. The

lowering of the viscosity determines both the solubilization of smaller crystals and the intensification of crystallization and recrystallization processes increasing thereby the size of crystals corresponding to the minerals which are formed.

## II. Experimental

In a previous paper [4] we have described research concerning some clinkers characterised by Kühl's lime saturation factor, $S_k = 0.96$, silica ratio, $M_{Si} = 2.2$ and alumina ratio, $M_{Al} = 2$ (clinkers obtained from calcium carbonate and high – purity oxides), fired at various temperatures (1350—1450°C) with or without added mineralizers. As added mineralizers we used various amounts (from 0.3 to 1.5%) of sodium, potassium and magnesium fluosilicates as well as lithium, sodium, potassium, magnesium and calcium fluorides. Crystallization processes of calcium silicates were investigated by means of optical microscopy. These results, together with the measurements of the oversize crystals, are discussed in the present paper, in connection with the acid-base equilibria occurring in the portland cement clinker.

## III. Results and Interpretations

By keeping unchanged the composition of clinker and the thermal treatment (heating and cooling) parameters, crystallization of minerals from clinker depends only on the nature and properties of added mineralizers.

In the probes burnt without added compounds, alite and belite display irregular crystals, insufficiently developed, having numerous inclusions. The alite crystals have dimensions of 5 la 35 μm, while those of belite have dimensions of 5 to 30 μm. Clinkers fired at 1350°C are characterized by a high belite content, crystalline granules of smaller dimensions, mainly between 5 and 10 μm, and by very small crystals of free calcium oxide.

The process of belite and alite formation and crystallization, especially for the latter, is intensified by adding fluosilicates. The additives also improve the texture regularity of the clinker and one observes an increase of crystal dimensions. By gradually incorporating $Na_2SiF_6$ from 0.30% to 1.50%, the process of crystallization is intensified accordingly. A relatively well crystallized clinker is obtained by adding 1.50% $Na_2SiF_6$, if it is burnt at 1350°C. The alite and belite crystals are larger than those obtained in clinkers without added $Na_2SiF_6$. In clinkers burnt at 1450°C the dimensions of alite crystals are between 20 and 60 μm (if the content of $Na_2SiF_6$ is 0.30%), or between 20 and 100 μm for a content of 1.50 % $Na_2SiF_6$. For similar contents of $Na_2SiF_6$, the belite crystal dimensions are 10 to 40 μm and 10 to 60 μm, respectively.

For a content of 0.30% and 0.50% $K_2SiF_6$, one can also observe an improvement of the structural regularities. However by increasing the $K_2SiF_6$ content to 1.50% and by using higher heating temperature, the

clinker texture is impaired, the alite and belite crystals are less well defined and have reduced dimensions. More affected are the alite crystals, exhibiting undefined boundaires and various inclusions of belite, as a consequence of alite decomposition induced by potassium from $K_2SiF_6$.

By adding $MgSiF_6$, the texture of clinker becomes uniform with, well defined crystals, having regular boundaries. The same conclusions are evidenced even for clinkers obtained with lower content of added mineralizers especially for those burnt at 1400°C and 1450°C. The alite crystals reach 50 to 120 μm, while those of belite 30 to 80 μm.

Both the fluoride anion and the accompanying cation, from the added compound are relevant for the crystallization process. If the fluorine-containing anion is kept unchanged, then one can observe the influence of the cation from the added mineral compounds. Thus the effect on the crystallization process increases in the order (see fig. 2)

$$K_2SiF_6 < Na_2SiF_6 < MgSiF_6.$$

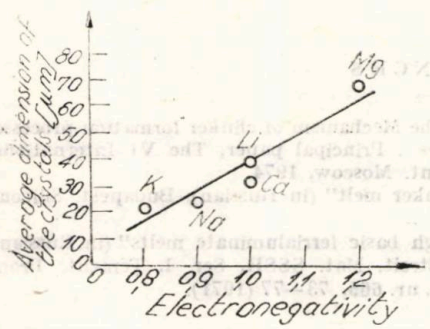



Fig. 2. The average size of alite crystals from clinker fired at 1450°C as a function of electronegativity of cations from the added fluosilicates.

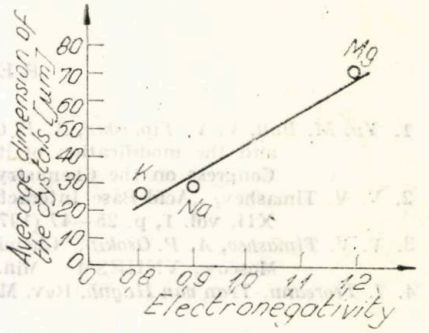



Fig. 3. The average size of alite crystals from clinker fired at 1400°C versus the electronegativity of cations from the admixed fluorides

It should be emphasized that the relative electronegativity of the cations from the above compounds increase in the following order :

| Cations | K | Na | Mg |
|---|---|---|---|
| Relative electronegativity | 0.8 | 0.9 | 1.2 |

Fluorides added in micro amounts intensify the crystallization process of the mineral constituents of clinker. A dependence similar to that described above is also observed for the effect of the cation : $MgF_2$ has the strongest influence while KF has the smallest effect. The following intensifier order was obtained :

$$MgF_2 > CaF_2 > LiF > NaF > KF.$$

Taking into account that the cations belong to different groups of the periodic table, a similar dependence with the relative electronegativity

can be established as in the case of fluosilicates (see fig. 3). However, the admixture with fluorides has a less prominent effect than with the fluosilicates if both contain the same cation, as a consequence of the higher disruptive effect of the $SiF_6^{2-}$ on Al(Fe)—O and SiO—O bonds.

## Conclusions

Our experimental data support the conclusion that the effect of added fluorides and fluosilicates on the crystallization process is directly related with acid-base equilibria occuring during the formation of portland cement. Fluorina-containing anions shift these equilibria in favour of the crystallization processes, while added cations influence these equilibria depending on their relative electronegativity with respect to calcium.The higher the relative electronegativity of the cation in the added fluoride or fluosilicate, the greater the intensifying effect on the crystallization process.

## REFERENCES

1. *Yu. M. Butt, V. V. Timashev, A. P. Osokin*, „The Mechanism of clinker formation processes and the modification of its structure". Principal paper, The VI International Congress on the Chemistry of Cement. Moscow, 1974.
2. V. V. Timashev, „Acid-Base Interaction in clinker melt" (in Russian), Budapest, Siliconf, XII, vol. 1, p. 25—47 (1977).
3. *V. V. Timashev, A. P. Osokin*, "Chemistry of high basic ferrialuminate melts" (in Russian), Moscow, VNIIESM — Min. Prom. Stroit. Mat. SSSR, Ser. I, Țement. Prom.
4. *I. Teoreanu, Tran van Huynh*, Rev. Mat. Constr. nr. 666, 73—77 (1971).

**Interpretări pe baza relațiilor acid-bază ale influenței microadaosurilor cu fluor asupra cristalizării constituenților mineralogici ai clincherului de ciment portland**

În lucrarea de față se evidențiază corelația dintre efectul microadaosurilor de compuși cu fluor (care acționează asupra procesului de cristalizare a mineralelor silicatice din clincher) și echilibrele acid-bază care au loc în timpul formării clincherului de ciment portland. Anionii cu fluor determină deplasarea echilibrelor menționate în direcția favorizării proceselor de cristalizare, în timp ce cationii componenți ai microadaosurilor mineralizatoare influențează aceste echilibre în funcție de electronegativitatea lor în raport cu ionul calciu.

C.Z. : 661.876 : 547.435 : 543.42
541.22

# STUDIUL UNOR COMBINAȚII COMPLEXE ANALOGI AI SĂRII REINECKE

CONSTANȚA GHEORGHIU, CORNELIA GURAN, IOANA JITARU *

În lucrare sînt pezentate rezultatele obținute în sinteza unor combinații complexe noi ale Cr(III) de tipul : (M)[Cr(aminoalcool)$_2$(NCS)$_4$] unde M = K, $NH_4$ și aminoalcool = 3-amino-1-propanol ; fenil 3-amino-1-propanol ; clorfenil 3-amino-1-propanol și 1-(β-fenil, β-amino)etilciclobutanol. Combinațiile au fost caracterizate prin analiză chimică elementară, spectre electronice și de vibrație, măsurători de conductivitate electrică molară, analiză termodiferențială. Spectrele electronice au fost interpretate în sensul stabilirii gradului de covalență al legăturii Cr(III)-N.

Aminoalcoolii formează combinații complexe cu stoechiometrii și stereochimii foarte diferite. Acest lucru este o consecință a particularităților lor structurale și electronice deosebite dintre care pot fi menționate :
— proprietatea aminoalcoolilor de a suferi în anumite condiții experimentale (funcție de pH-ul mediului, de natura solventului sau de concentrație) un proces de ionizare a grupărilor OH, ceea ce explică posibilitatea acestora de a funcționa nu numai ca liganzi neutri ci și ca liganzi anionici ;
— prezența a doi atomi diferiți (cu capacitate diferită de coordinare) în molecula aminoalcoolilor conferă acestora proprietatea de a funcționa ca agenți de chelare, conducînd la combinații complexe cu cicluri de stabilitate relativ ridicată.

În lucrări anterioare [1, 2] au fost prezentate rezultatele obținute în sinteza și caracterizarea unor combinații complexe mono sau polinucleare ale Cr(III) cu 3-amino-1-propanol sau a unor combinații complexe ale Cr(III) cu 3-amino-1-propanol și etilendiamină, combinații în care amino-alcoolul funcționează fie ca ligand neutru, fie ca ligand anionic mono sau bidentat.

Posibilitatea aminoalcoolilor de a funcționa ca liganzi neutri monodentați coordinați prin atomul de azot, este bine pusă în evidență de formarea unor combinații complexe ale Cr(III), analogi ai sării Reinecke. În acest sens, în lucrarea de față sînt prezentate rezultatele obținute în sinteza și caracterizarea unor combinații complexe noi ale Cr(III) de tipul M [Cr(aminoalcool)$_2$(NCS)$_4$] unde aminoalcoolul este 3-amino-1-propanol, fenil-3-amino-1-propanol, clorfenil-3-amino-1-propanol și 1-(β-fenil, β-amino)etilciclobutanol.

Acești analogi ai sării Reinecke au fost obținuți pe cale indirectă, prin reacții de substituție a liganzilor $NCS^-$ din ionul complex $[Cr(NCS)_6]^{3-}$ și respectiv a moleculelor de amoniac din sarea Reinecke.

* Prof. dr. docent ; Șef lucrări dr. ; Șef lucrări dr., Catedra chimie și tehnologie anorganică

$$M[Cr(NH_3)_2(NCS)_4] \xrightarrow[\text{apă-alcool}]{+\ \text{aminoalcool}} M[Cr(\text{aminoalcool})_2(NCS)_4]$$

$$K_3[Cr(NCS)_6] \xrightarrow[\substack{\text{topitură}\\(\text{condiții anhidre})}]{+\ \text{aminoalcool}} M[Cr(\text{aminoalcool})_2(NCS)_4]$$

$(M = K, NH_4)$

unde aminoalcool = $H_2N-(CH_2)_3-OH$; $NH(C_6H_5)-(CH_2)_3-OH$;

$HN(C_6H_4-Cl)-(CH_2)_3-OH$ și $C_6H_5-CH(NH_2)-CH_2-C_6H_4(OH)$

Dacă reacția de substituție a $NH_3$ din sarea Reinecke cu aminoalcooli s-a realizat în soluție apă-alcool, în schimb, substituția liganzilor NCS din ionul $[Cr(NCS)_6]^{3}$ nu s-a putut efectua în soluție apoasă sau în alți solvenți polari, foarte probabil, din cauza solvolizei rapide a produșilor de substituție formați inițial; reacția din urmă s-a realizat numai în topitură, folosind $K_3[Cr(NCS)_4]$ și aminoalcooli anhidri.

Combinațiile obținute au fost caracterizate prin analiză chimică elementară, determinări de conductivitate electrică molară, spectre electronice și de vibrație, analiză termodiferențială.

**Determinări de conductivitate electrică moleculară.** Formularea atribuită combinațiilor complexe studiate, în sensul stabilirii tipului de electrolit a fost confirmată de determinarea conductivităților lor electrice moleculare. Datele obținute, prezentate în tabelul 1, confirmă natura de electrolit a combinațiilor studiate.

*Tabelul 1*

**Conductivitățile electrice moleculare ale combinațiilor studiate**

| Combinația complexă | Conductivitatea electrică moleculară ($\Omega^{-1}$ cm$^2$ mol$^{-1}$) | | Tipul de electrolit |
|---|---|---|---|
| $M[Cr(AOH)_2(NCS)_4]$ | M=K | 80,20 | 1:1 |
| | M=$NH_4$ | 79,40 | |
| $MCr(A_1OH)_2(NCS)_4]$ | M=K | 85,10 | 1:1 |
| | M=$NH_4$ | 80 90 | |
| $M[Cr(A_2OH)_2(NCS)_4]$ | M=K | 75,10 | 1:1 |
| | M=$NH_4$ | 85,30 | 1:1 |
| $MCr(A_3OH)_2(NCS)_4]$ | M=K | 87,62 | 1:1 |
| | M=$NH_4$ | 70,66 | 1:1 |

soluții $10^{-3}$ M; t 25°C; solvent DMF

$AON=H_2N-(CH_2)_3-OH$; $A_1ON=HN(C_6H_5)-(CH_2)_3-OH$; $A_2OH=HN(C_6H_4-Cl)-(CH_2)_3-OH$

$A_3OH=C_6H_5-CH(NH_2)-CH_2-C_6H_4(OH)$

Această atribuire s-a făcut pe baza indicațiilor existente în literatura referitoare la metodele de determinare a tipului de electrolit în soluții de dimetilformamidă [3, 4].

**Spectre de vibrație.** Spectrele de vibrație înregistrate pentru combinațiile sintetizate au fost interpretate în sensul obținerii unor date suplimentare referitoare la modul de coordinare al ligandului aminoalcool (moleculă neutră, mono sau bidentată). Din acest punct de vedere, cele mai indicate domenii spectrale sînt acelea pentru care absorbția este atribuită vibrațiilor de valență N—H ($\nu_{asNH}$, $\nu_{sNH}$) și O—H ($\nu_{OH}$) și de deformare $\delta_{NH_2}$ (tabel 2).

*Tabelul 2*

**Frecvențele IR caracteristice ale combinațiilor complexe studiate**

| Combinația complexă | $\nu$OH ($cm^{-1}$) | $\nu_{as}NH_2$($cm^{-1}$) | $\nu_{s}$NH($cm^{-1}$) | $\delta_{NH_2}$ ($cm^{-1}$) | $\nu$CN(CNS) $\nu$CS(CNS) ($cm^{-1}$) |
|---|---|---|---|---|---|
| AOH | 3450(p, l) | 3290(p,l) | 3170(um) | 1615 | — |
| $A_3OH$ | 3300(p, l) | 3300(p, l) | 3300(p, l) | 1280 (m, l) | — |
| $K[Cr(NH_3)_2(NCS)_4]$ | — | | | | 2100(p,a) 830(l,s) |
| $K[Cr(AOH)_2(NCS)_4]$ | 3450(p, l) | 3240(m, l) | 3130(m, l) | 1585 (m,a) | 2100(p,a) 830(l,s) |
| $K[Cr(A_3OH)_2(NCS)_4]$ | 3300(p, l) | 3250(m,l) | 3210(um) | 1270 (m,l) | 2100(p,a) 830(l,s) |

Pentru o atribuire cît mai corectă a spectrelor IR ale combinațiilor complexe studiate s-au înregistrat la același aparat și spectrele liganzilor liberi precum și ale sării Reinecke.

Din examinarea comparativă a acestor spectre se desprind următoarele:

— în spectrele combinațiilor studiate, benzile de absorbție caracteristice modurilor de vibrație N—H, apar la valori mai mici, în comparație cu ligandul liber, ceea ce indică coordinarea aminoalcoolilor prin intermediul azotului aminic;

— frecvența vibrației de valență O—H, $\nu_{OH}$, din spectrele aminoalcoolilor apare nedeplasată în spectrele combinațiilor complexe studiate, ceea ce arată că aminoalcoolii nu se leagă de metal prin gruparea OH; de aici rezultă că, în combinațile complexe studiate, aminoalcoolii funcționează ca molecule neutre, monodentate;

— în spectrele combinațiilor complexe studiate, ca de altfel și în spectrul sării Reinecke, frecvențele caracteristice grupării CNS susțin coordinarea acesteia prin atomul de azot [5].

— prezența în spectre a unor benzi largi în domeniul 2080—2090 $cm^{-1}$ ($\nu_{CN}$) și a unor benzi în domeniul 480—490 $cm^{-1}$ ($\delta_{NCS}$) pledează pentru

formarea unor legături Cr—NCS (compuși de tip izotiocianat); stabilirea unor legături prin azot între ionul metalic central și liganzii anionici CNS este de altfel o urmare firească a caracterului de acceptor de clasă „a" a cromului.

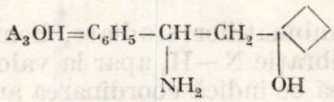
**Spectre electronice.** Spectrele electronice în reflexie înregistrate pentru combinațiile studiate au fost interpretate în sensul elucidării stereochimiei acestor combinații, ca și pentru caracterizarea naturii legăturii metal-ligand. Alura generală a spectrelor electronice studiate este foarte asemănătoare și pledează pentru o stereochimie octaedrică; atribuirea benzilor din domeniul vizibil și ultraviolet apropiat (tabel 3 și fig. 1) s-a efectuat pe baza diagramei nivelelor de energie ale Cr(III) ($d^3$) în cîmp de simetrie octaedrică. În tabelul 3 sînt prezentate pentru comparație și benzile din spectrele unor combinații complexe ale Cr(III) cu derivați de biguanidă, studiate anterior [6].

*Tabelul 3*

**Benzi de tranziție d—d din spectrele combinațiilor complexe studiate**

| Combinația complexă | $\lambda_1$ (nm) $4T_{2g} \leftarrow 4A_{2g}$ | $\nu_1$(kk) | $\lambda_2$(nm) $4T_{1g} \leftarrow 4A_{2g}$ | $\nu_2$(kk) | $\lambda_3$(nm) $2E_{2g} \leftarrow 4A_{2g}$ | $\nu_3$(kk) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $[Cr(AOH)_2(NCS)_4]$ | 520 | 19,23 | 390 | 25,64 | 610 | 16,39 |
| $[Cr(A_1OH)_2(NCS)_4]$ | 554 | 18,05 | 402 | 24,89 | 630 | 15,87 |
| $[Ce(A_2OH)_2(NCS)_4]$ | 548 | 18,22 | 410 | 24,40 | 620 | 16,12 |
| $[Cr(A_3OH)_2(NCS)_4]$ | 520 | 19,23 | 390 | 25,64 | 610 | 16,39 |
| $[Cr(PhBig)(NCS)_4]$ | 555 | 18,02 | 410 | 24,39 | 630 | 15,87 |
| $[Cr(ClPhBig)(NCS)_4]$ | 550 | 18,18 | 390 | 25,64 | 620 | 16,12 |

$AOH = H_2N-(CH_2)-OH$; $A_1OH = HN(C_6H_5)-(CH_2)_3-OH$; $A_2OH = HN(C_6H_4-Cl)-(CH_2)_3-OH$



În scopul caracterizării naturii legăturii metal-ligand în acești complecși spectrele electronice au fost analizate în termenii teoriei cîmpului liganzilor.

Interpretarea maximelor de absorbție observate s-a efectuat prin utilizarea aproximației din literatura de specialitate [7], conform căreia pentru ionul $d^3$ în combinații complexe hexacoordinate primele tranziții spin-permise și spin interzise au următosrele expresii:

$$\nu_1(^4T_{2g} \rightarrow {}^4A_{2g}) = \Delta'_m + 2A(\beta_{35} - \beta_{55}) + 10\,B(\beta_{55} - \beta_{35}) = \Delta_m$$
$$\nu_2(^4T_{1g} \rightarrow {}^4A_{2g}) = \nu_1 + 12\beta_{35}B \qquad (1)$$
$$\nu_3(^2E_g \rightarrow {}^4A_{2g}) = 9\beta_{55}B + 3\beta_{55}C = 21\beta_{55}B$$

unde $\Delta_m$ este diferența între energia orbitalilor de antilegătură $E_g^*(\sigma)$ și $T_g'(\pi)$; $A$, $B$, $C$ — parametrii Racah pentru repulsiile interelectronice și β-raporturile nefelauxetice.

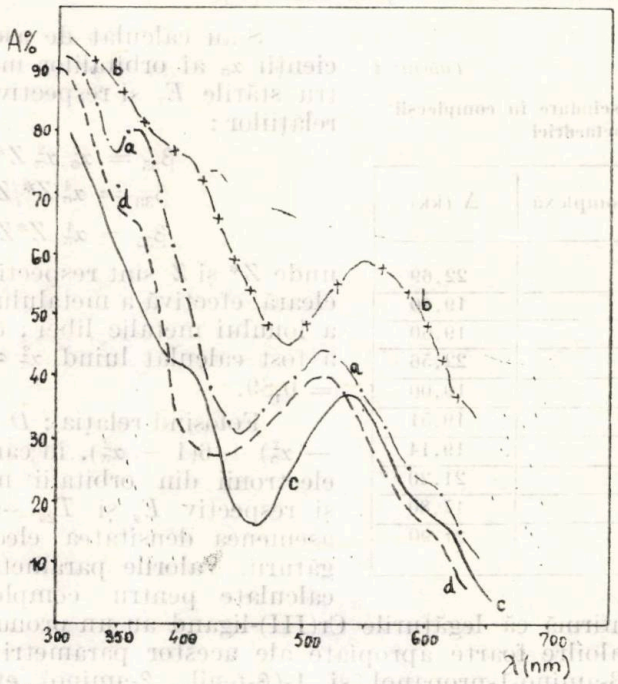



Fig. 1. Spectrele în reflexie ale combinațiilor studiate:
a. $(NH_4)$ $[Cr(AOH)_2(NCS)_4]$; (—.—.—);
b. $(NH_4)$ $[Cr(A_1OH)_2(NCS)_4]$ (— × — × —) c. $(NH_4)$ $[Cr(A_2OH)_2(NCS)_4]$ (—); d. $(NH_4)$ $[Cr(A_3OH)_2(NCS)_4]$(----)

$AOH = H_2N-(CH_2)_3-OH$; $A_1OH = HN(C_6H_5)-(CH_2)_3-OH$;

$A_2OH = HN(C_6H_4-Cl)-(CH_2)_3-OH$

$A_3OH = C_6H_5-CH(NH_2)-CH_2-C_6H_3(OH)$

Considerînd $C \approx 4B$, cînd $\beta_{33} = \beta_{55} = \beta_{35} = 1$. formulele (1) se reduc la cele cunoscute [8]:

$$\begin{aligned} \nu_1 &= \Delta_m' = \Delta_m \\ \nu_2 &= \nu_1 + 12B \\ \nu_3 &= 21B \end{aligned} \qquad (2)$$

Pe baza primei relații din formulele (2), considerînd că parametrul $\Delta_m$ ascultă de regula înconjurării medii:

$$\Delta_m\,[MX_nY_{6-n}] \approx \frac{n}{6}\Delta\,[MX_6] - \frac{6-n}{6}\Delta\,[MY_6]$$

se obțin parametrii de scindare Δ în complecși pur octaedrici (tabel 4). Deoarece, în realitate, raporturile nefelauxetice $\beta_{35}$, $\beta_{33}$ și $\beta_{55}$, sînt mai mici ca unitatea și diferă între ele, pe baza relațiilor (2) s-au calculat și aceste raporturi, luînd $B = 0{,}920$ KK. [9].

*Tabelul 4*

**Parametrii de scindare în complecșii octaedrici**

| Combinația complexă | Δ (kk) |
|---|---|
| $[Cr(AOH)_6]^{3+}$ | 22,69 |
| $[Cr(A_1OH)_6]^{3+}$ | 19,10 |
| $[Cr(A_2OH)_6]^{3+}$ | 19,60 |
| $[Cr(A_3OH)_6]^{3+}$ | 22,56 |
| $[Cr(PhBig)_3]^{3+}$ | 19,00 |
| $[Cr(ClPhBig)_3]^{3+}$ | 19,51 |
| $[Cr\ an_6]^{3+}$ | 19,14 |
| $[Cr\ bn_6]^{3+}$ | 21,20 |
| $[Cr(NCS)_6]^{3-}$ | 17,80 |
| $[Cr\ en_3]^{3+}$ | 21,90 |

S-au calculat de asemenea coeficienții $\alpha_\sigma$ ai orbitalilor metalici d pentru stările $E_g$ și respectiv $T_{2g}$ pe baza relațiilor :

$$\beta_{35} = \alpha_\sigma^2\,\alpha_\pi^2\,Z^*/Z$$
$$\beta_{33} = \alpha_\sigma^4\,Z^*/Z$$
$$\beta_{55} = \alpha_\pi^4\,Z^*Z$$

unde $Z^*$ și $Z$ sînt respectiv sarcina nucleară efectivă a metalului coordinat și a ionului metalic liber; coeficientul $\alpha^2$ a fost calculat luînd $\alpha_\pi^2 \approx 1$ și $Z^*/Z = 0{,}89$.

Folosind relația : $D = 3\alpha_\pi^2 + 4(1 - \alpha_\sigma^2) + 6(1 - \alpha_\pi^2)$, în care 3, 4, 6 sînt electronii din orbitalii moleculari $T_{2g}^*$ și respectiv $E_g$ și $T_{2g}$ s-a calculat de asemenea densitatea electronică a legăturii. Valorile parametrilor β, α, $D$, calculate pentru complecșii studiați (tabel 5) confirmă că legăturile Cr(III)-ligand au un pronunțat caracter covalent. Valoilre foarte apropiate ale acestor parametri pentru complecșii cu 3-amino-1-propanol și 1-(β-fenil, β-amino) etilciclobutanol

*Tabelul 5*

**Parametrii cîmpului liganzilor ai complecșilor studiați**

| Combinația complexă | $\beta_{35}$ | $\beta_{55}$ | $\alpha_\sigma^2$ | D |
|---|---|---|---|---|
| $[Cr(AOH)_2(NCS)_4]^-$ | 0,580 | 0,484 | 0,651 | 4,396 |
| $[Cr(A_1OH)_2(NCS_4]^-$ | 0,620 | 0,821 | 0,696 | 4,216 |
| $[Cr(A_2OH)_2(NCS)_4]^-$ | 0,580 | 0,834 | 0,650 | 4,396 |
| $[Cr(A_3OH)_2(NCS)_4]^-$ | 0,580 | 0,848 | 0,650 | 4,400 |
| $[Cr(PhBig)(NCS)_4]^-$ | 0,599 | 0,821 | 0,697 | 4,212 |
| $[Cr(ClPhBig)(NCS)_4]^-$ | 0,558 | 0,834 | 0,649 | 4,404 |
| $[Cr(NH_3)_2(NCS)_4]^-$ | 0,598 | | 0,697 | 4,212 |

indică un grad de covalență foarte asemănător al legăturii Cr(III)—AOH și Cr(III)$HA_3OH$ (radicalul fenil legat indirect de gruparea aminică din $A_3O$ nu influențează așa cum era de așteptat tăria legăturii Cr(III)—N). Cînd însă radicalul fenil este legat direct de gruparea aminică ca în fenil-3-amino-1-propanol ($A_2OH$) tăria legăturii Cr—N este micșorată (parametrul $D$ are în acest caz o valoare foarte apro-

piată de aceea prezentată de PhBig.) (tabel 5). De asemenea, împiedicarea sferică exercitată de radicalul fenil atașat direct la gruparea $NH_2$ este mult micșorată în cazul clor fenil-3-amino-1-propanolului ($A_2OH$) datorită efectului inductiv al grupării Cl și gradul de covalență al legăturii Cr(III)—$A_2OH$ este mai ridicat (vezi în acest sens, în tabelul 5 și valoarea *D* mai ridicată la Cr(III)—ClPhBig în comparație cu Cr(III)—PhBig.).

Analiza termodiferențială. Pentru a obține informații referitoare la stabilitatea termică a combinațiilor complexe studiate a fost efectuată analiza termogravimetrică și termodiferențială a acestora. Alura termogramelor înregistrate (fig. 2) este foarte asemănătoare cu aceea a altor analogi de tip Reinecke, descompunerea termică a combinațiilor decurgînd probabil și aici în următoarele etape.

$$M[Cr(aminoalcool)_2(NCS)_4] \rightarrow$$
$$\rightarrow Cr(NCS)_3.aminoalcool \rightarrow Cr_2O_3$$

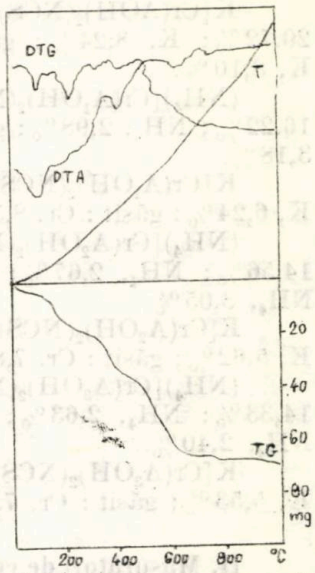



Fig. 2.—Derivatograma combinației $(NH_4)[Cr(AOH)_2(NCS)_4]$

În intervalul de temperatură 380—450°C, pe curba ATD se observă procese exoterme, datorate foarte probabil unor procese de oxidare care însoțesc descompunerea combinațiilor.

## Partea experimentală

### 1. Sinteza combinațiilor complexe

Pentru obținerea combinațiilor de tipul $M[Cr(aminoalcool)_2(NCS)_4]$ s-au utilizat două metode :

*Metoda A.* La o soluție obținută prin dizolvarea a 0,25 g sare Reinecke în 5 ml amestec apă-etanol (1 : 1) se adaugă 0,66 ml soluție etanolică (1 : 5) de 3-amino-1-propanol, 0,22 g fenil-3 amino-1-propanol, 0,27 g clor fenil 3-amino-1-propanol sau 0,28 g 1-(β-fenil, β-amino) etilciclobutanol dizolvate în 5 ml apă. Se obține cîte un compus roz-roșu sidefos, care este filtrat, spălat cu amestec apă-alcool (1 : 1) și uscat la aer.

*Metoda B.* Într-un creuzet de porțelan se topește la 80—90°C un amestec format din 0,25 g $K_3[Cr(NCS)_4]$ anhidră și 0,42 ml 3-amino-1-propanol (soluție metanolică 1 : 5) sau, respectiv, 0,14 g fenil 3-amino-1 propanol, 0,17 g clorfenil 3-amino-1-propanol, 0,18 g 1-(β-fenil β-amino) etilciclobutanol. Amestecul se reia cu etanol anhidru și se usucă în exicator pe $P_4O_{10}$. Se obține același compus de culoare roz-roșie.

Analiza chimică elementară a compușilor conduce la următoarele rezultate :

$(NH_4)$ $[Cr(AOH)_2(NCS)_4]$ : calculat : Cr, 11,53%; CNS, 51 · 33%; N, 21, 68%; $NH_4$, 3,99%; găsit : Cr, 11,20%; CNS, 50,93%; N, 21,30%; $NH_4$, 3, 80%.

$K[Cr(AOH)_2(NCS)_4]$: calculat: Cr, 10,99%; CNS, 49,05%; N, 20,72%; K, 8,24%; găsit: Cr, 10,50%; CNS, 48,75%; N, 20,35%; K, 8,10%.

$(NH_4)[Cr(A_1OH)_2(NCS)_4]$: calculat: Cr, 8,61%; CNS, 38,41%; N, 16,22%; $NH_4$, 2,98%; găsit: Cr, 8,90%; CNS, 37,80%; N, 16,50; $NH_4$, 3,18%.

$K[Cr(A_1OH)_2(NCS)_4]$: calculat: Cr, 8,32%; CNS, 37,12%; N,13,44% K, 6,24%; găsit: Cr, 8,55%; CNS, 37,44%; N, 13,90%; K, 6,33%.

$(NH_4)[Cr(A_2OH)_2(NCS)_4]$: calculat: Cr, 7,73%; CNS, 34,47%; N, 14,56%; $NH_4$, 2,67%; găsit: Cr, 7,95%; CNS, 35,00%; N, 14,88%; $NH_4$, 3,05%.

$K[Cr(A_2OH)_2(NCS)_4]$: calculat: Cr, 7,49%; NCS, 33,43; N, 12,10%; K, 5,62%; găsit: Cr, 7,88%; NCS, 34,00%, N, 12,58%; K, 5,90%.

$(NH_4)[Cr(A_3OH)_2(NCS)_4]$: calculat: Cr, 7,60%; CNS, 33,92%; N, 14,33%; $NH_4$, 2,63%; găsit: Cr, 7,25%; CNS, 33,24%; N, 13,95%; $NH_4$, 2,40%.

$K[Cr(A_3OH)_2(NCS)_4]$: calculat: Cr, 7,37%; CNS, 32,91%; N,13,90% K, 5,53%; găsit: Cr, 7,20%; CNS, 32,45%; N, 13,43%; K, 5,10%.

### II. Măsurători de conductivitate electrică moleculară

Măsurătorile de conductivitate electrică au fost efectuate la un conductometru Radelkis (Ungaria) cu constanta celulei K = 0,92. S-au folosit soluții $10^{-3}$ M în DMF, la o temperatură de 25°C.

### III. Spectre IR

Spectrele IR au fost înregistrate cu ajutorul unui spectrofotometru Perkin-Elmer în pastilă de KBr.

### IV. Spectre electronice

Spectrele electronice în reflexie au fost înregistrate la temperatura camerei folosind un spectrofotometru K. Zeiss Yena, VSU 2G, iar ca material de referință, MgO.

### V. Analiza termodiferențială

Analiza termogravimetrică și termodiferențială a fost efectuată la un derivatograf Paulik-Paulik-Erdey (Ungaria) cu înregistrare concomitentă a curbelor T, GT, GTD și ATD. Domeniul de temperatură folosit 20—800°C.

Curbele au fost înregistrate în aer, viteza de încălzire 10°/minut sensibilitatea sistemului de încălzire 100 mg și proba standard folosită, $Al_2O_3$ calcinat.

BIBLIOGRAFIE

1. *M. Brezeanu, I. Jitaru*, Rev. Roumaine, Chim., 22, 3, 371 (1977)
2. *I. Jitaru, M. Dinculescu*, Bul. I.P.B., tom XLV, Seria Chimie, 1983
3. *J. V. Quagliano, J. Fujita, D. J. Phillips*, J. Amer. Chem. Soc., 83, 3370 (1961).

4. *I. F. Jonug, R. D. Gillard, G. Willkinson,* J. Chem. Soc. (A) 2176 (1964).
5. *E. Uhlig, K. Staiger,* Z. anorg. Chem., 360, 39 (1968)
6. *C. Gheorghiu, C. Guran,* Analele Univ. București, 21, 83 (1972)
7. *P. Spacu, C. Lepădatu,* Z, Physik. Chem. Neue Folge, 63, 105 (1969)
8. *C. Griffits,* ,,The Theory of Transitional Metal Ions".
9. *J. Csaszar, E. Horvath,* Acta Chem. Sci. Hung., 71, 291 (1972)

**Coordination Compounds, Analogous of Reinecke Salt**

The paper reports on the synthesis and structural characterization of some new Cr(III) complex compounds ; they are of the following general type : (M) [Cr(aminoalcohol)$_2$(NCS)$_4$] where M = K, $NH_4$ and aminoalcohol = 3-amino-1-propanol, phenyl-3-amino-1-propanol, chlorphenyl-3-amino-1-propanol and 1-(β-phenyl-β-amino)ethylcyclobutanol. These compounds have been characterized by elemental analysis, electronic and vibrational spectra and thermal analysis. Electronic spectra were interpreted, in order to obtain information concerning the covalency degree of Cr (III)-N bond.

C. Z.: 541. 183: 546. 131: 620. 012. 373
660. 022. 373: 620, 022. 373

# EFECTUL INHIBITOR DE COROZIUNE AL UNOR SĂRURI CUATERNARE DE AMONIU IN SOLUTII DE ACID CLORHIDRIC

ORTANCA LANDAUER, CORNELIA MATEESCU, OLGA IULIAN, FARES ADNAN

Lucrarea prezintă rezultatele obținute în urma testării efectului inhibitor de coroziune al unor săruri cuaternare de amoniu în soluții de acid clorhidric.
S-au folosit metode gravimetrice și electrochimice de studiu.

Una din metodele cele mai folosite în protecția metalelor în soluții apoase de acizi este cea a folosirii inhibitorilor de coroziune.

Marea majoritate a inhibitorilor coroziunii acide sînt substanțe organice: amine, săruri de amine, nitroderivați, esteri ai acizilor organici și anorganici, compuși cu sulf, etc. [1, 2] În soluții de acid clorhidric, rezultate foarte bune s-au obținut cu amine și aldehide. Se presupune că în acest mediu, suprafața metalică se acoperă cu ioni adsorbiți de clor, care ajută la atracția cationilor complecși. Acțiunea inhibitoare a aminelor este determinată de structura lor (compoziția chimică, dimensiuni, formă), [3]. Acțiunea inhibitoare a aldehidelor este un fenomen complex și pare a fi o funcție a reactivității substanței [4].

Lucrarea își propune să prezinte rezultatele obținute în urma testării următoarelor substanțe:

Cluoruri de amido-diamină cuaternizată:

(1) $[(C_2H_5)_3N^+ - CH_2 - CO - NH\ (CH_2)_3N\ (C_2H_5)_2]\ Cl^-$

(2) $\left[(C_{12}H_{25})N^+(CH_3)_2 - CH_2CONH\ (CH_2)_3N\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right] Cl^-$

și cloruri de amino-esteri cuaternizați, de forma:

(3) $[(C_2H_5)_3N^+CH_2 - COOC_{16}H_{33}]Cl^-$

(4) $[(C_{12}H_{25})N^+(CH_3)_2 - CH_2 - COOC_{12-14}H_{25-29}]\ Cl^-$

(5) $[(C_2H_5)_3N^+ - CH_2COOC_{12-14}H_{24-29}]\ Cl^-$

(6) $[(C_2H_4OH)_3N^+ - CH_2COOC_{16}H_{33}]\ Cl^-$

(7) $[(C_2H_5)_3N^+ - CH_2 - COOC_{10}H_{21}]\ Cl^-$

---

* Prof. dr.; Conf. dr.; Șef lucrări, dr., Catedra chimie fizică și tehnologie electrochimică; Ing., doctorand A.S.E.

În concentrații de 0,1—0,75 g/l au fost încercate în soluții de acid clorhidric 5,10 și 15% pe probe de OL 38.

Pentru comparație s-au efectuat teste în aceleași condiții pentru inhibitorii prochinor de tip aminic (din import).

**Partea experimentală**

Studiul experimental s-a efectuat prin măsurători gravimetrice: metoda pierderii în greutate și prin măsurători electrochimice; trasarea curbelor potențial de coroziune-timp și a curbelor galvanostatice staționare.

Pentru măsurători gravimetrice s-au folosit probe de oțel cu dimensiuni 41 × 51 × 1. Curățirea probelor metalice de produsele de coroziune s-a făcut utilizînd o soluție 7,5% citrat de amoniu.

Efectul inhibitor de coroziune s-a exprimat prin gradul de protecție calculat cu relația:

$$P\% = \frac{\Delta g_0 - \Delta g}{\Delta g} 100$$

în care $\Delta g_0$ reprezintă pierderea în greutate în lipsa inhibitorului și $\Delta g$ pierderea în greutate în prezența inhibitorului.

**Măsurători pentru determinarea vitezei de coroziune**

În figura 1 sînt prezentate curbele pierdere în greutate-timp obținute cu soluții de acid clorhidric 5% cu 0,5 g/l inhibitori (1) și (2). Pentru comparație se prezintă și curbele similare obținute în acid clorhidric fără inhibitori și în acid clorhidric cu prochinor.

În figura 2 sînt prezentate curbele pierdere în greutate-timp obținute la testarea inhibitorilor (3)—(7).

Pe baza determinărilor de pierderi de greutate s-au calculat curbele viteză de coroziune-timp (figurile 3 și 4).

Se observă că pentru inhibitorul (1) viteza de coroziune aproximativ stabilă pe o durată de 60 ore de la imersare, la o valoare de 0,45 g/m²h, are apoi tendință de creștere la valori mult mai mari. Folosirea inhibitorului (2) duce la obținerea unor viteze de coroziune descrescătoare în timp, pînă la atingerea unei valori constante de aprox. 0,06 g/m²h. Această valoare este apropiată de cea obișnuită la folosirea inhibitorului de import: 0,1 g/m²h.

În figura 4 se observă comportarea diferită a inhibitorilor (3) și (6) față de cea a inhibitorilor (4), (5) și (7). Pentru primii doi, vitezele de coroziune au valori mari, cu tendință evidentă de creștere în timp. Pentru inhibitorul (5) viteza de coroziune are valori mai mici, inițial de 0,21 g/m²h pe o perioadă de 60 de ore de la testare, apoi crește cu tendința de stabilizare la valori de 0,35 g/m²h. Pentru inhibitorii (4) și (7), viteza de coroziune scade în timp pînă la atingerea unor valori constante de 0,07 g/m²h și respectiv 0,16 g/m²h.

Inhibitorul (4) s-a testat în mediu de acid clorhidric 5,10 și 15%. Rezultatele obținute (figura 5) arată că viteza de coroziune în HCl 10%

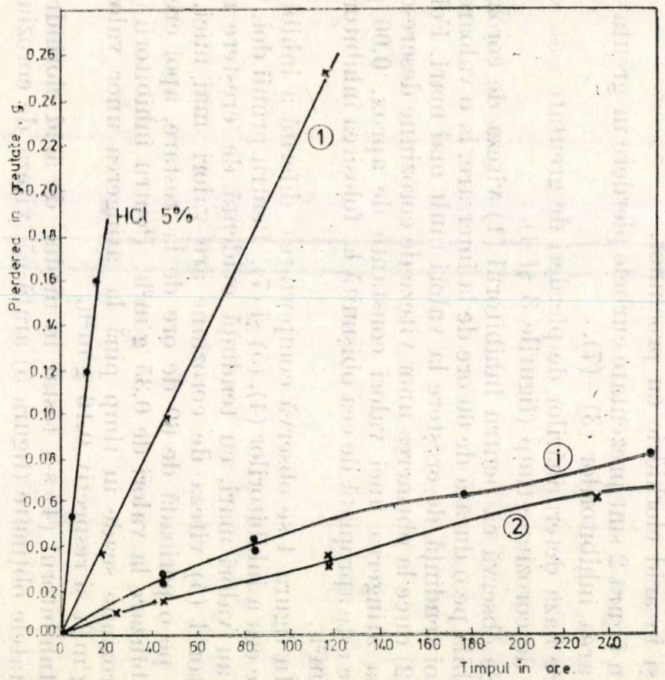



Fig. 1. Curbe pierdere în greutate — timp pentru probe din OL 38 în HCl 5% fără inhibitor și în HCl cu inhibitori (1), (2) și prochinor (i) de concentrație 0,5 g/l. S probă = 43,7 cm² ; 25°C.

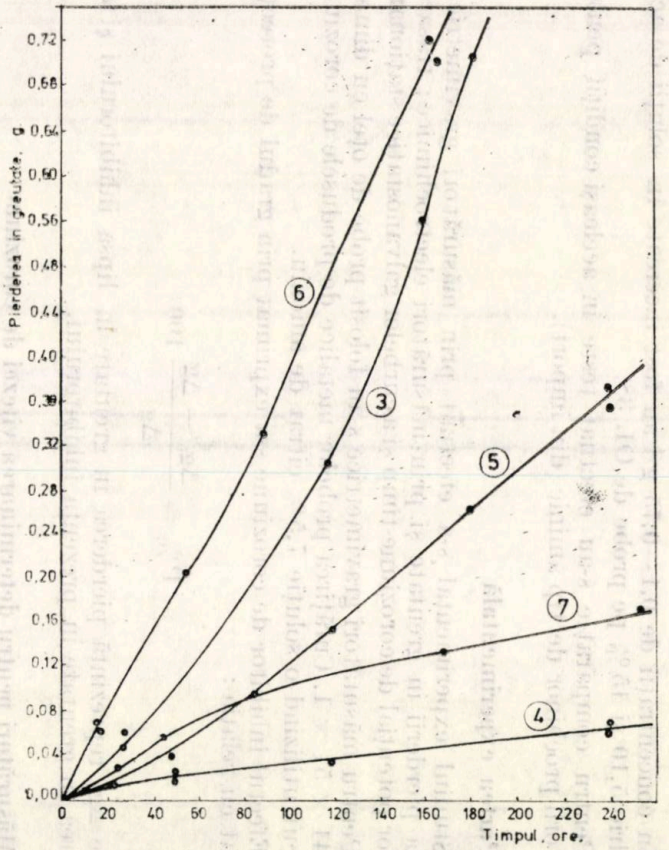



Fig. 2. — Curbe pierdere în greutate — timp pentru probe din OL 38 în HCl 5% cu inhibitori (3), (4), (5), (6) și (7) de concentrație 0,5 g/l. S probă = 43,7 cm² ; 25°C.

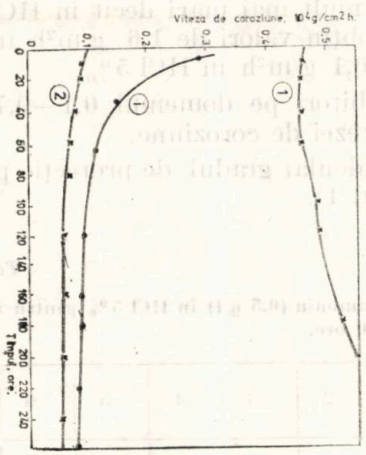



Fig. 3. — Variația cu timpul a vitezei de coroziune în HCl 5% cu 0,5 g/l inhibitori (1), (2) și prochinor (i) pentru probe din OL 38 ; 25°C.

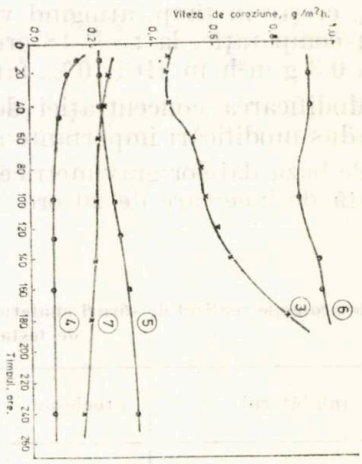



Fig. 4. — Variația cu timpul a vitezei de coroziune în HCl 5% cu 0,5 g/l inhibitori (3), (4), (5), (6) și (7) pentru probe din OL 38 ; 25°C.

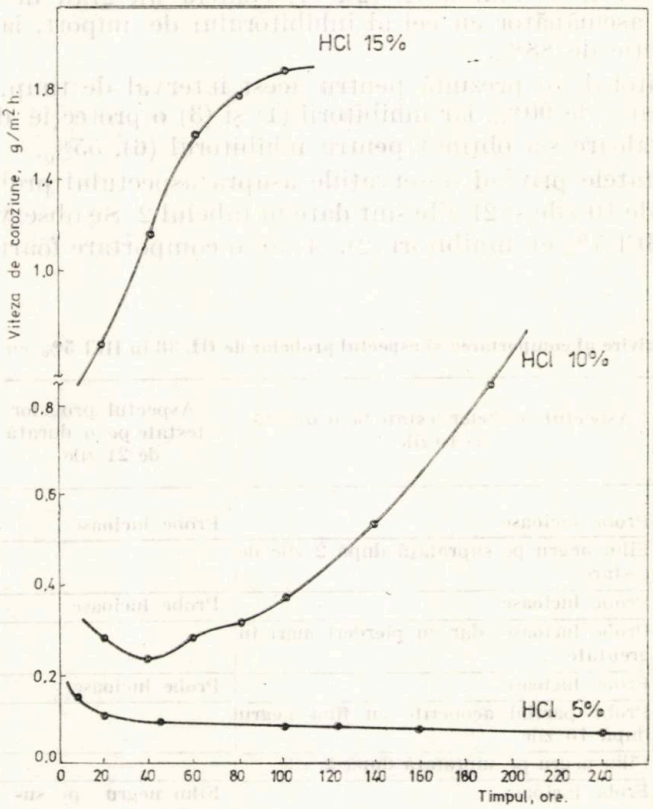



Fig. 5. Variația cu timpul a vitezei de coroziune în HCl 5,10 și 15% cu 0,5 g/l inhibitor (4) pentru probe din OL 38 ; 25°C

și 15% crește în timp, atingînd valori mult mai mari decît în HCl 5%. Pentru comparație, la t = 18 ore, se obțin valori de 1,6 g/m²h în HCl 15% și 0,3 g/m²h în HCl 10%, față de 0,1 g/m²h în HCl 5%.

Modificarea concentrației de inhibitori pe domeniul 0,1—0,75 g/l nu a adus modificări importante ale vitezei de coroziune.

Pe baza datelor gravimetrice s-a calculat gradul de protecție pentru o durată de încercare de 20 ore (tabelul 1).

*Tabelul 1*

**Gradul de protecție realizat de săruri cuaternare de amoniu (0,5 g/l) în HCl 5% pentru un timp de testare de 20 ore.**

| Inhibitorul | Prochinor | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Gradul de protecție % | 92 | 78 | 95 | 78 | 94 | 90 | 55 | 88 |

Se observă că inhibitorii (2), (4) conferă un grad de protecție de peste 90%, asemănător cu cel al inhibitorului de import, iar inhibitorul (7) o protecție de 88%.

Inhibitorul (5) prezintă pentru acest interval de timp, un grad de protecție mare, de 90%, iar inhibitorii (1) și (3) o protecție de 78%. Cea mai mică valoare s-a obținut pentru inhibitorul (6), 55%.

Rezultatele privind observațiile asupra aspectului probelor în timpul testării de 10 zile și 21 zile sînt date în tabelul 2 Se observă că probele testate în HCl 5% cu inhibitori (2), (4) au o comportare foarte bună, pro-

*Tabelul 2*

**Observații cu privire al comportarea și aspectul probelor de OL 38 în HCl 5% cu 0,5 g/l inhibitor**

| Inhibitorul | Aspectul probelor testate pe o durată de 10 zile | Aspectul probelor testate pe o durată de 21 zile | Viteza de coroziune la t = 21 zile g/m²h |
|---|---|---|---|
| Prochinor | Probe lucioase | Probe lucioase | 0,210 |
| (1) | Film negru pe suprafață după 2 zile de testare | — | — |
| (2) | Probe lucioase | Probe lucioase | 0,078 |
| (3) | Probe lucioase, dar cu pierderi mari în greutate | — | — |
| (4) | Probe lucioase | Probe lucioase | 0,188 |
| (5) | Probe parțial acoperite cu film negru după 10 zile | — | — |
| (6) | Film negru pe suprafață după 2 zile | — | — |
| (7) | Probe lucioase | Film negru pe suprafață după 15 zile | — |

bele rămînînd lucioase după 21 zile. Inhibitorul (7) prezintă o comportare bună pe o durată de 15 zile, iar inhibitorul (5), (1) și (3) deși oferă un grad de protecție ridicat (peste 70%) la t = 20 ore, nu conferă protecția în timp. Inhibitorul (6) are o comportare slabă.

Vitezele de coroziune calculate după o perioadă de 21 zile duc la aceeași concluzie. Valorile lor, comparate cu valorile vitezelor de coroziune constante rezultate din figurile 1—4 demonstrează comportarea stabilă pe o durată mai mare de folosire a inhibitorilor (2) și (4).

**Măsurători electrochimice**

În figurile 6 și 7 sînt prezentate curbele galvanostatice staționare obținute pe oțel în mediu de HCl 5% cu și fără inhibitor (1), respectiv (2). Se observă că prezența inhibitorului duce la deplasarea curbelor anodice și catodice în sensul polarizării × evidentă la inhibitorul (2).

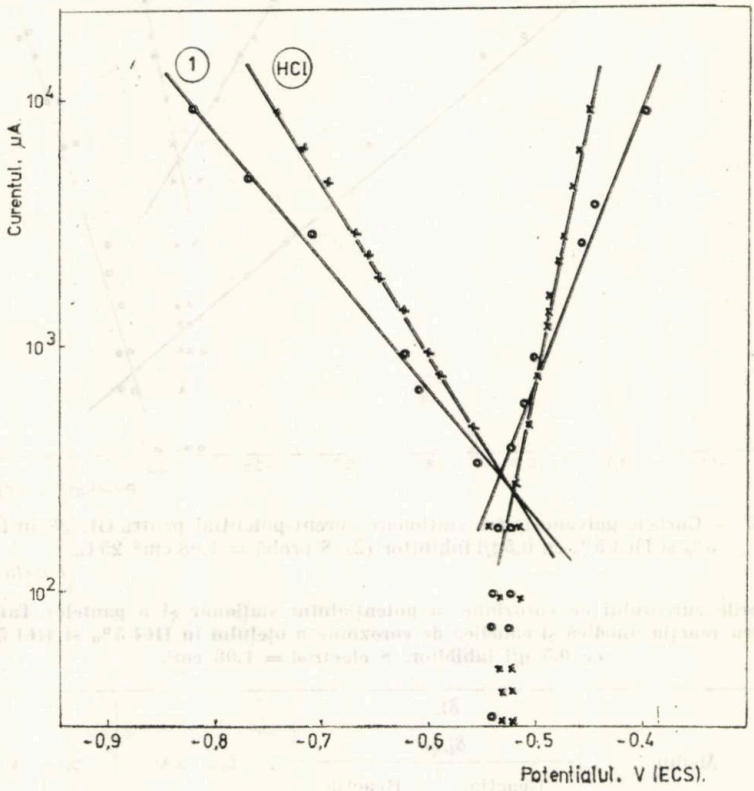



Fig. 6. — Curbele galvanostatice staționare curent-potențial pentru OL 38 în HCl 5% și HCl 5% cu 0,5 g/l inhibitor (1). S probă = 1,98 cm²; 25°C.

Prezența unui domeniu Tafel bine conturat a permis calcularea, prin extrapolare, a curentului de coroziune la potențialul staționar. S-au calculat pantele Tafel pentru reacția anodică și catodică. Valorile obținute sînt prezentate în tabelul 3.

Pantele Tafel pentru reacția anodică de dizolvare a fierului și pentru reacția catodică de descărcare a hidrogenului în HCl concordă cu cele din literatură.

În soluțiile cu inhibitori, valorile pantelor Tafel sînt diferite, ceea ce duce la presupunerea că prezența inhibitorului modifică mecanismul acestor reacții.

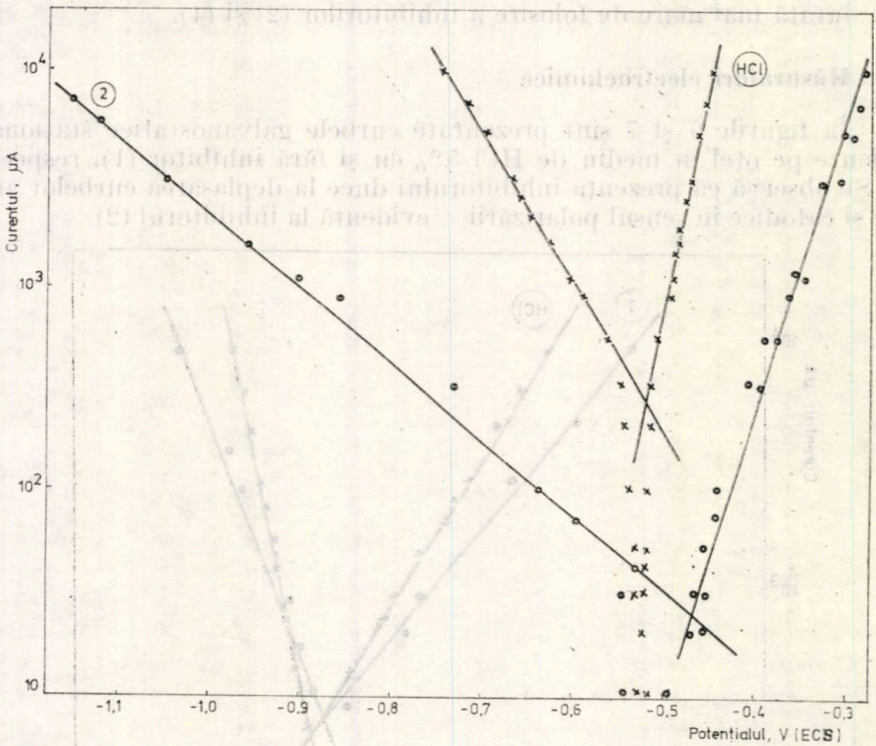



Fig. 7. — Curbele galvanostatice staționare curent-potențial pentru OL 38 în HCl 5% și HCl 5% cu 0,5g/l inhibitor (2) S probă = 1,98 cm² 25°C.

*Tabelul 3*

**Valorile curentului de coroziune, a potențialului staționar și a pantelor Tafel pentru reacția anodică și catodică de coroziune a oțelului în HCl 5% și HCl 5% cu 0,5 g/l inhibitor. S electrod = 1,98 cm².**

| Mediu | $\frac{\delta E}{\delta \log i}$ | | $i_{cor}$, μA | $\varphi_{cor}$, V |
|---|---|---|---|---|
| | Reacția anodică | Reacția catodică | | |
| HCl | 40 | 140 | 300 | −0,520 |
| HCl + (1) | 90 | 190 | 300 | −0,430 |
| HCl + (2) | 65 | 290 | 24 | −0,475 |
| HCl + (7) | 130 | 160 | 400 | −0,550 |

Valorile potențialelor de coroziune variază foarte puțin față de potențialul de coroziune în acid clorhidric.

Curbele potențial — timp de asemenea nu au prezentat variații importante ale potențialului în timp.

Valoarea curentului de coroziune în cazul folosirii inhibitorului (2) este mult mai mică decît în cazul absenței lui : 24 μA față de 300 μA. În cazul inhibitorilor (1) și (4) nu se obține electrochimic o scădere a curentului de coroziune. Acest caz a fost discutat într-o lucrare anterioară [5].

## Concluzii

Rezultatele obținute evidențiază următoarele :

— Sărurile cuaternare de amoniu propuse ca inhibitori posedă proprietăți de inhibare a coroziunii. Comportarea cea mai bună o prezintă inhibitorii (2) și (4) urmați de (7). Substanțele (5), (1) și (3) nu conferă protecție în timp, iar inhibitorul (6) are o comportare slabă.

— Eficiența inhibitorilor crește odată cu creșterea masei moleculare, pentru același număr de grupe funcționale în compoziție : (2) mai bun ca (1), (4) mai bun decît (3) și (5).

— Clorurile de amido-diamine cuaternizate (1) și (2) ca și clorurile de amino-esteri cuaternizați acționează ca inhibitori micști de coroziune.

## BIBLIOGRAFIE

1. *G. Mantovani*, Corrosion et Anticorrosion 6(7—8), 1958, pg. 258.
2. *M. H. Akstinat*, Werkstoffe und Korrosion 21(4), 1970, p. 170.
3. *N. N. Hackerman*, Korrozii Metall, 3-rd, Moscova, 1966, publ. 1968, p. 129
4. *P. Driver, R. J. Makins*, Br. Corras. J. 12(1), 1977, pg. 45—60.
5. *O. Landauer și alții*, Metalurgia 33 (12) 1981, p. 663.

**L'éffet inhibiteur de corrosion à quelques sels quaternaires d'ammonium dans des solutions d'acid chlorhidrique.**

On présente des testes gravimétriques et électrochimiques pour OL 38 dans des solutions d'acid chlorhidrique avec inhibiteurs. Comme inhibiteurs on proposent sept sels quaternaires d'ammonium.

C.Z.: 546. 77+546. 87
661. 877

# COMBINAȚII COMPLEXE POLINUCLEARE ALE MOLIBDENULUI (V) COMBINAȚII COMPLEXE POLINUCLEARE CONȚINÎND MOLIBDEN (V) ȘI BISMUT (III)

MARIA BREZEANU, OLIMPIA ZDRAFCU *

În lucrare se prezintă noi combinații complexe polinucleare ale molibdenului (V) cu bismut (III).
Combinațiile au fost caracterizate prin analiză chimică elementară spectre electronice de vibrație, și RES.

Într-o lucrare anterioară [1] s-au prezentat rezultatele obținute în studiul capacității molibdenului de a forma combinații heteropolinucleare cu alte metale.

Cu această ocazie s-au obținut și caracterizat cîteva noi tipuri de combinații complexe polinucleare ale molibdenului (VI) conținînd bismut (III).

În continuarea cercetărilor efectuate în acest domeniu ne-am propus stabilirea condițiilor de obținere și caracterizare a unor combinații complexe de același tip care să conțină molibden (V).

În acest scop s-a studiat sistemul Mo(V) : $BiCl_3$ : Bază unde baza = = NaOH, $NH_3$ și piridina, urmărind stabilirea naturii speciilor care se formează și caracterizarea acestora.

Specia Mo(V) a fost realizată prin reducerea Mo(VI) cu hidrazină, proces al cărui mecanism este bine cunoscut [2].

În urma studiului efectuat au fost obținute o serie de combinații noi care conțin molibden (V) și bismut (III) cu următoarele formule generale :

| | |
|---|---|
| $(MoO\ (OH)Cl_2)_2 \cdot nBiOCl \cdot xH_2O$ | $n = 2, 4, 6, 8, 12$<br>$x = 4, 6$ |
| $(MoO(OH_3)_2 \cdot n\ BiOCl\ x\ H_2O$ | $n = 4, 6, 12$<br>$x = 4, 6$ |
| $(NH_4)_2[Mo_2O_4Cl_2(OH)_2(H_2O)_2] \cdot nBiOCl$ | $n = 2, 6, 8$ |
| $(NH_4)_4[Mo_2O_4Cl_4(OH)_2] \cdot n\ BiOCl$ | |
| $(pyH)_2[Mo_2O_4Cl_4(H_2O)_2] \cdot n\ BiOCl$ | $n = 2, 4, 6, 8$ |
| $(pyH)_4[Mo_2O_4Cl\ ] \cdot nBiOCl_6$ | $n = 2, 4, 6$ |

Combinațiile obținute au fost caracterizate prin analiză chimică elementară, spectre electronice, de vibrație și rezonanță electronică de spin.

* Prof. dr. docent; Asist. dr., Catedra chimie și tehnologie anorganică

**Rezultate și discuții**

Pentru a stabili natura combinațiilor care se pot forma în sistemele considerate, sinteza a fost efectuată în condiții experimentale diferite în ceea ce privește următorii parametri :

— raportul componentelor $MoO_4^{2-}$ : $BiCl_3$
— concentrația în acid clorhidric a mediului de reacție
— natura bazei

Din examinarea rezultatelor obținute în urma studiului efectuat se desprind următoarele concluzii :

— deși s-a lucrat la o gamă relativ mare de valori ale raportului molar Mo : Bi de la 1 : 1 la 1 : 6, combinații cu o stoechiometrie bine definită se obțin numai pentru unele din valorile raportului Mo : Bi menționate mai sus.

— natura speciei care se separă în sensul conținutului în cele două componente, molibden, respectiv bismut, nu coincide întotdeauna cu compoziția amestecului de reacție ; raportul maxim de combinare Mo : Bi care se poate realiza este de 1 : 6, realizat numai pentru cazul cînd baza este NaOH.

Concentrația în acid clorhidric a mediului de reacție, influențează atît tipul oxospeciei Mo(V) care se formează, cît și stoechiometria combinațiilor obținute.

Astfel efectuînd reducerea molibdatului de sodiu, $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$ în prezența acidului clorhidric într-o concentrație mare, are loc formarea oxospeciei $Mo_2O_3^{4+}$, iar combinațiile izolate au o compoziție bine definită care corespunde compoziției inițiale a amestecului de reacție.

Cînd reducerea are loc la concentrații mici în acid clorhidric procesul decurge lent în timp, obținîndu-se final Mo(V) sub forma oxospeciei $Mo_2O_4^{2+}$.

Izolarea combinațiilor s-a realizat la un pH neutru (pH = 7) sau slab acid (pH = 2—3) condiții în care bismutul intră în compoziția substanțelor sub formă de BiOCl, aceasta datorită tendinței sărurilor de Bi(III) de a hidroliza.

Baza folosită influențează de asemenea natura speciei care se formează. Astfel, plecînd de la soluția care conține oxospecia $Mo_2O_3^{4+}$ (roșu-brun) și folosind drept bază NaOH s-au izolat combinații în care molibdenul V se află sub forma speciilor hidrolizate $MoO(OH)Cl_2$, respectiv $MoO(OH)_3$ care apar foarte probabil sub formă dimeră.

În cazul cînd baza folosită a fost amoniacul, respectiv piridina (în condiții în rest echivalente), s-au obținut combinații de tip electrolit în care bazele participă ca ioni $NH_4^+$, și $pyH^+$.

Pe baza datelor analizei chimice elementare numărul grupărilor BiOCl pe care le poate lega molibdenul în combinațiile obținute depășește capacitatea de coordinare caracteristică Mo(V).

Datorită acestui fapt, formularea cea mai probabilă a acestor combinații pare să fie aceea a unor aducți de tipul :

$(MoO(OH)Cl_2)_2 \cdot nBiOCl \cdot xH_2O$, respectiv $(MoO(OH)_3)_2$ n BiOCl · ·x $H_2O$ (cînd baza folosită a fost hidroxidul de sodiu).

Cînd reducerea Mo(VI) la Mo(V) are loc la concentrații mari în acid clorhidric, amoniacul determină separarea combinațiilor de tipul $(NH_4)_4$

$[Mo_2O_4Cl_4(OH)_2] \cdot nBiOCl$ în timp ce la concentrații mici în acid se separă combinații de același tip ca și cele obținute cu NaOH.

Combinațiilor obținute folosind piridina ca bază li se pot atribui următoarele formulări :

$(pyH)_4[Mo_2O_4Cl\ ] \cdot nBiOCl$ $\quad n = 2, 4, 6, 8$

$(pyH)_2[Mo_2O_4Cl_4(H_2O)_2] \cdot nBiOCl$ $\quad n = 2, 4, 8.$

Solubilitatea redusă a tuturor combinațiilor izolate în solvenți organici obișnuiți, culoarea maron spre brun a acestora și absența semnalului RES caracteristică Mo(V), sprijină formularea propusă în care Mo(V) se află sub forma unor specii dimere diamagnetice.

Toate combinațiile obținute sînt puțin stabile în aer modificîndu-și culoarea de la maron spre cenușiu-verzui, modificare însoțită de oxidarea parțială a Mo(V) la Mo(VI). Acest proces poate avea loc și prin încălzirea la 110°C, cînd paralel cu eliminarea urmelor de apă, are loc modificarea culorii și descompunerea acestora, în special a combinațiilor care conțin piridina.

Pentru a aduce dovezi suplimentare în sprijinul formulării propuse combinațiilor izolate s-au studiat spectrele electronice, de vibrație și RES.

Datorită insolubilității în solvenți organici, nu s-au putut efectua măsurători de conductivitate electrică moleculară. Starea de oxidare +5 a molibdenului în aceste combinații a fost pusă în evidență prin titrare cerimetrică, folosindu-se soluții standard de $Ce(SO_4)_2$.

**Spectre electronice**

Examinarea spectrelor electronice ale combinațiilor obținute pune în evidență prezența unor benzi de absorbție caracteristice Mo(V), care pot fi atribuite tranzițiilor de tip d—d. [3]

Astfel în spectre apar două benzi, una la 520 nm atribuită tranziției $^2B_2 \rightarrow {}^2B_1$ $(dx^2 - y^2 \rightarrow dxy)$ și alta la 710 nm atribuită tranziției $^2B_2 \rightarrow {}^2E(I)$ $(dx^2 - y^2 \rightarrow dyz)$.

În spectrele combinațiilor conținînd piridină, mai apare o bandă în regiunea 400 nm, atribuită tranzițiilor cu transfer de sarcină L → Mo.

**Spectre de vibrație**

În literatură există numeroase studii care folosesc datele spectrale IR pentru caracterizarea diferitelor tipuri de specii chimice ale Mo(V). Aceasta datorită faptului că legătura molibden-oxigen prezintă absorbție în domenii diferite funcție de natura oxigenului (terminal sau în punte), respectiv de natura oxospeciei la care participă.

Avînd în vedere aceste considerente la care se adaugă acelea referitoare la celelalte grupări structurale care apar în combinațiile obținute s-a încercat o atribuire a benzilor prezente în spectrele IR.

Din examinarea datelor spectrale ale combinațiilor obținute (tabel 1) se pot desprinde următoarele :

— în domeniul 520—540 cm, spectrele IR ale tuturor combinațiilor prezintă o bandă slabă, largă, care poate fi atribuită vibrației de valență $\nu_{Bi-O}$ din BiOCl [4]. Deplasarea acestei benzi față de cea a BiOCl (535—540 $cm^{-1}$) confirmă legarea acestei grupări în combinațiile obținute.

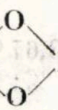
*Tabelul 1*

**Frecvențele IR caracteristice ale unor combinații complexe studiate și atribuirile lor probabile ($cm^{-1}$)**

| I* | II* | III* | IV* | V* | Atribuiri |
|---|---|---|---|---|---|
| — | — | — | 412 | 408 | γ inel (py) |
| 460 | 460 | 435 | 470 | 480 | $\nu Mo_2O_2$ |
| 530 | 535 | 530 | 560 | 540 | νBi—O(BiOCl) |
| — | — | — | 630,672 | 625,680 | βinel (py) |
| 750 | 760 | | 712,745 | 912,735 | $\nu M_2O_2$ |
| 880 | 890 | 850 | 860 | 850 | νMo—O |
| 975 | 960 | 950 | 965 | 967 | |
| 1060 | 1020 | 1090+100 | 1040 | — | νM—OH |
| — | — | 1410 | — | — | $\nu_1(NH_4)$ |
| | | | 1540 | 1540 | νC—N(p)H* |
| 1620 | 1620 | — | — | — | νH—OH |
| 3400 | 3340—350 | — | — | — | νOH (pă rețea) |
| | | 3060—3200 largă | 3040—3120 | 3042—3200 | νNH |

* I) $(MoO(OH)_3)_2 \cdot 4BiOCl \cdot 4H_2O$; II) $(MoO(OH)Cl_2)_2 \cdot 6BiOCl \cdot 4H_2O$; III) $(NH_4)_4[Mo_2O_4Cl_4(OH)_2] \cdot 4BiOCl$; IV) $(pyH)_2[Mo_2O_4Cl_4(H_2O)_2] \cdot 2BiClO$; V) $(pyH)_4[Mo_2O_4Cl_6] \cdot 2BiOCl$.

— prezența în spectrele tuturor combinațiilor a unei benzi de absorbție intense la circa 960 $cm^{-1}$ care poate fi atribuită [5] vibrației de valență a legăturii molibden-oxigen terminal (νMo = 0)

— prezența benzilor de absorbție datorate vibrațiilor de valență ale ciclului plan  Mo, în domeniile 470—520$cm^{-1}$ și 730—740$cm^{-1}$ confirmă existența unității structurale $Mo_2O_4^{2+}$ în toate combinațiile [6].

— umărul slab care apare la 1060—1080 $cm^{-1}$ poate fi atribuit modului de deformare, νM—OH, ceea ce confirmă prezența grupării oxidril în majoritatea combinațiilor.

În spectrele combinațiilor de tipul $(NH_4)_4[Mo_2O_4 \cdot Cl_4(OH)_2]$ n BiOCl apare o bandă intensă și ascuțită la 1400 $cm^{-1}$ și una mai slabă și largă în regiunea 3100 $cm^{-1}$ care pot fi atribuite vibrațiilor de valență caracteristice ionului $NH_4^+$ [7].

Spectrele combinațiilor de tipul $(pyH)_2[Mo_2O_4Cl_4(H_2O)_2] \cdot nBiOCl$ și respectiv $(pyH)_4[Mo_2O_4Cl_6] \cdot nBiOCl$, prezintă benzi de absorbție carac-

teristice vibrațiilor de valență ale ciclului piridinic. Participarea bazei organice în aceste combinații sub forma ionului $pyH^+$ este confirmată spectral prin prezența unor benzi suplimentare față de cele întîlnite pentru piridina neutră. Astfel, în spectrele acestor combinații apare o bandă scindată la 1540 $cm^{-1}$ ($\nu C-N$) și una mai slabă în regiunea 3100 $cm^{-1}$ care poate fi atribuită modului de deformare $\nu NH$ [8].

— prezența apei de rețea pentru unele combinații obținute este pusă în evidență prin apariția în spectrele IR a benzilor de absorbție de la 1620—1630 $cm^{-1}$ și respectiv 3320—3500 $cm^{-1}$, atribuită modurilor de vibrație caracteristice [9].

N-ar fi exclus ca o parte din aceste molecule de apă să funcționeze ca liganzi. Datorită suprapunerii domeniilor de absorbție caracteristice apei coordinate cu cele ale celorlalte componente, prezența acestora nu poate fi confirmată spectral.

**Partea experimentală. Sinteza și analiza combinațiilor complexe** $(MoO(OH)_3)_2 \cdot nBiOClxH_2O$ n = 4, 6, 8, 12; x = 4, 6

La soluția obținută prin dizolvarea a 0,1 g $\cdot Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$ în 10 $cm^3$ apă, se adaugă cantități variabile de $BiCl_3$ solidă și anume 0,13; 0,26; 0,39; 0,54; 0,78 și circa 1 g corespunzător rapoartelor molare Mo : Bi de 1 : 1, L : 2 ... 1 : 6 și 1 : >6.

Se adaugă apoi circa 0,1 g $N_2H_4 \cdot HCl$, cînd apare o coloratie albastru verzui.

În timp (cca. 24 ore) soluția devine roșu-brun, se filtrează reziduul insolubil.

La soluția roșu-brun care conține Mo(V) și Bi(III) sub forma unor specii ionice (pH puternic acid) se adaugă NaOH 10% pînă la un pH neutru (pH = 7); cînd are loc apariția unei substanțe greu solubile de culoare maron-deschis.

Combinațiile obținute se filtrează și se spală cu precauție cu puțină apă (pentru a evita hidroliza) și alcool etilic; se usucă în exicator la vid pe $P_2O_5$.

De remarcat că s-au obținut combinații cu compoziție bine definită doar pentru anumite rapoarte molare Mo : Bi așa cum indică datele analitice de mai jos:

1. $(MoO(OH)_3)_2 \cdot 6BiOCl \cdot 4H_2O$
calculat: Mo, 9,79; Bi, 63,94; Cl, 10,88; $H_2O$, 3,67%;
găsit: Mo, 9,41; Bi, 62,82; Cl, 10,48; $H_2O$, 4,81%;

2. $(MoO(OH)_3)_2 \cdot 8BiOCl \cdot 6H_2O$
calculat: Mo, 7,62; Bi, 66,40; Cl, 11,27; $H_2O$, 4,29%
găsit: Mo, 7,59; Bi, 67,91; Cl, 11,01; $H_2O$, 4,77%

3. $(MoO(OH)_3)_2 \cdot 12BiOCl \cdot 6H_2O$.
calculat: Mo, 5,33; Bi, 69,74; Cl, 11,84; $H_2O$, 4,04%
găsit: Mo, 5,11; Bi, 68,02; Cl, 12,24; $H_2O$, 5,59%

Combinație cu aceeași compoziție se obține pentru rapoarte molare Mo : Bi > 1 : 6.

La valori mici ale raportului Mo : Bi, respectiv de 1 : 1 și 1 : 2 se obține o combinație avînd următoarea compoziție chimică:

4. $(MoOCl_3)_2 \cdot 4BiOCl \cdot 4H_2O$

calculat : Mo, 12,37 ; Bi, 53,90 ; Cl, 22,89 ; $H_2O$, 4,64 %
găsit : Mo, 12,12 ; Bi, 54,51 ; Cl, 22,20 ; $H_2O$, 4,71 %

În aceleași condiții de sinteză, dar folosind drept bază amoniacul s-au obținut combinații cu aceeași compoziție chimică.

$(pyH)_2[Mo_2O_4Cl_4(H_2O)_2] \cdot n\,BiOCl$ $\quad n = 2, 4, 6, 8$

La soluția roșu-brun care conține Mo(V) și Bi(III) în rapoartele molare de 1 : 1 ; 1 :2 ; 1 : 4 ; 1 : 5 ; 1 :6 ; în aceleași condiții de sinteză indicate mai sus, se adaugă drept bază piridina pînă la un pH slab acid (pH 2—3). Substanța separată are culoare maron-roșcată mergînd spre bej cu creșterea conținutului de bismut ; se filtrează, se spală cu alcool etilic și se usucă la vid pe $P_2O_5$.

5. $(pyH)_2[Mo_2O_4Cl_4(H_2O)_2] \cdot 2BiOCl$
calculat : Mo—17,21 ; Bi—37,49 ; Cl—19,10 ; N—2,51 %
găsit : Mo—16,54 ; Bi—38,07 ; Cl—20,10 ; N—3,21 %

6. $(pyH)_2[Mo_2O_4Cl_4(H_2O)_2] \cdot 4BiOCl$
calculat : Mo—11,72 ; Bi—51,10 ; Cl—17,36 ; N—1,71 %
găsit : Mo—12,61 ; Bi—52,57 ; Cl—18,58 ; N—2,15 %

7. $(pyH)_2[Mo_2O_4Cl_4(H_2O)_2] \cdot 6BiOCl$
calculat : Mo—8,59 ; Bi—58,13 ; Cl—16,45 ; N—1,29 %
găsit : Mo—8,51 ; Bi—55,58 ; Cl—15,74 ; N—2,09 %

8. $(pyH)_2[Mo_2O_4Cl_4(H_2O)_2] \cdot 8BiOCl$

Această combinație s-a obținut la rapoartele Mo : Bi de 1 : 6.
calculat : Mo—7,16 ; Bi—62,43 ; Cl—15,90 ; N—1,04 %
găsit : Mo—8,72 ; Bi—64,02 ; Cl—15,74 ; N—2,14 %

$-(MoO(OH)Cl_2)_2 \cdot nBiOCl \cdot xH_2O$ $\quad n = 2, 4 ; 6,12$
$\quad x = 4,6$

La soluția apoasă de molibdat se sodiu se adaugă cantități variabile de $BiCl_3$, dizolvate în prealabil în 10 $cm^3$ HCl (1 : 4), corespunzătoare rapoartelor molare Mo : Bi de 1 : 1, 1 : 2, 1 : 3, 1 : 6 și > 1 : 6.

La soluția răcită se adaugă NaOH 10 % pînă la pH = 7, cînd se separă o combinație greu solubilă de culoare maron roșcat. Se filtrează și se spală cu precauție cu cîteva picături de apă și alcool etilic și se usucă la vid pe $P_2O_5$.

9. $(MoO(OH)Cl_2)_2 \cdot 2BiOCl \cdot 4H_2O$
calculat : Mo—19,33 ; Bi—42,09 ; Cl—21,45 ; $H_2O$—7,25 %
găsit : Mo—19,89 ; Bi—43,54 ; Cl—22,98 ; $H_2O$—7,02 %

10. $(MoO(OH)Cl_2)_2 \cdot 4BiOCl \cdot 4H_2O$
calculat : Mo—12,02 ; Bi—55,21 ; Cl—18,75 ; $H_2O$—4,75 %
găsit : Mo—12,13 ; Bi—55,19 ; Cl—19,03 ; $H_2O$—5,70 %

11. $(MoO(OH)Cl_2)_2 \cdot 6BiOCl \cdot 6H_2O$
calculat : Mo—8,45 ; Bi—55,21 ; Cl—15,63 ; $H_2O$—4,75 %
găsit : Mo—9,16 ; Bi—56,55 ; Cl—15,50 ; $H_2O$—4,59 %

12. $(MoO(OH)Cl_2)_2 \cdot 12BiOCl \cdot 6H_2O$

calculat : Mo—5,28 ; Bi—69,01 ; Cl—15,63 ; $H_2O$—2,97 %
găsit : Mo—5,43 ; Bi—67,70 ; Cl—15,51 ; $H_2O$—3,03 %

$(NH_4)_4[Mo_2O_4Cl_4(OH)_2] \cdot n BiOCl$ n = 2, 3, 8

Cînd la soluția roșie care conține ambele componente Mo(V) și Bi(III) în rapoartele Mo : Bi de 1 : 2, 2,1 : 3, L : 4, 1 : 6 și 1 : 6 se adaugă amoniac pînă la un pH neutru, (pH = 7) se separă combinații de culoare brună închisă.

Se filtrează și se spală atent cu apă și alcool etilic (pentru a evita hidroliza) și apoi se usucă la vid pe $P_2O_5$.

13. De remarcat că la raportul Mo : Bi de 1 : 1 se separă o combinație cu următoarea compoziție :

$(NH_4)_2[Mo_2O_4Cl_4(OH)_2(H_2O)_2] \cdot 2BiOCo$
calculat : Mo—20,12 ; Bi—43,81 ; Cl—14,88 ; N—2,93 %
găsit : Mo—20,87 ; Bi—47,97 ; Cl—14,04 ; N—3,73 %

14. $(NH_4)_4[Mo_2O_4Cl_4(OH)_2] \cdot 2BiOCl$
calculat : Mo—18,73 ; Bi—40,78 ; Cl—20,78 ; N—5,46 %
găsit : Mo—19,70 ; Bi—41,28 ; Cl—21,33 ; N—5,03

15. $(NH_4)_4[Mo_2O_4Cl_4(OH)_2] \cdot 3BiOCl$
calculat : Mo—14,93 ; Bi—47,77 ; Cl—19,33 ; N—4,35 %
găsit : Mo—15,03 ; Bi—47,87 ; Cl—20,86 ; N—3,63

16. $(NH_4)_2[Mo_2O_4Cl_4(OH)_2] \cdot 8BiOCl$.

Această combinație s-a obținut la mai multe rapoarte molare Mo : Bi respectiv 1 : 4 ; 1 : 5 ; 1 : 6.
calculat : Mo—7,41 ; Bi—64,60 ; Cl—18,46 ; N—2,16 %
găsit : Mo—7,38 ; Bi—63,80 ; Cl—18,33 ; N—2,04 %

$(pyH)_4[Mo_2O_4Cl_6] \cdot n BiOCl$ n = 2, 4, 6, 8.

Plecînd de la aceeași soluție de culoare roșie care conține Mo(V) și Bi(III) obținute în aceleași condiții de reacție ca și în cazul de mai sus, dar folosind drept bază, piridina s-a reușit să se izoleze combinații bine definite la un pH slab acid (pH = 2—3). La acest pH se separă combinații de culoare roșu-cărămiziu care se filtrează și se spală cu alcool etilic ; se usucă și se păstrează la vid pe $P_2O_5$.

17. $(pyH)_4[Mo_2O_4Cl_6] \cdot 2BiOCl$
calculat : Mo—14,64 ; Bi—31,90 ; Cl—21,68 ; N—4,27 %
găsit : Mo—14,34 ; Bi—29,84 ; Cl—22,21 ; N—4,32 %

18. $(pyH)_4[Mo_2O_4Cl\ ] \cdot 4BiOCl$
calculat : Mo—10,48 ; Bi—45,65 ; Cl—19,38 ; N—3,05
găsit : Mo—10,77 ; Bi—46,01 ; Cl—20,78 ; N—2,33 %

19. $(pyH)_4[Mo_2O_4Cl_6] \cdot 6BiOCl$ combinație obținută la rapoartele Mo : Bi de 1 : 4 și 1 : 5.
calculat : Mo—8,15 ; Bi—53,31 ; Cl—18,11 ; N—2,38 %
găsit : Mo—8,51 ; Bi—55,25 ; Cl—19,06 ; N—2,09 %

20. $(pyH)_2[Mo_2O_4Cl\ ] \cdot 8BiOCl$, combinație izolată la un raport Mo : Bi de 1 : 6 și respectiv 1 : 6.
calculat : Mo—6,67 ; Bi—58,19 ; Cl—17,29 ; N—1,94
găsit : Mo—6,43 ; Bi—56,25 ; Cl—18,03 ; N—2,29

**Tehnici de lucru**

Cele două metale componente, molibdenul și bismutul și clorul s-au determinat prin metode gravimetrice; starea de oxidare +5 a molibdenului s-a pus în evidență cantitativ prin titrări folosindu-se o soluție standard de Ce $(SO_4)_2$ 0,1 n în prezență de ferroină drept indicator. Azotul a fost determinat prin distilare Kjeldahl și respectiv prin microcombustie.

**Spectrele electronice** — au fost înregistrate la temperatura camerei folosind un spectrofotometru VSU—2G.

Materialul de referință folosit a fost oxidul de magneziu.

**Spectrele de vibrație** — au fost înregistrate la temperatura camerei cu ajutorul unui spectrofotometru Perkin Elmer folosind tehnica pastilării cu bromură de potasiu.

BIBLIOGRAFIE

1. *M. Brezeanu, O. Zdrafcu,* Revista de chimie 11 (1981)
2. *T. Huang, J. T. Spence,* J. Phys. Chem., 72—4198, 4573 (1968)
3. *L. Natkamiec, M. Rudolf, B. Jezowska-Trzebiatowska,* Teor. Chim. Acta 28—193 (1973).
4. *A. Rulmont,* Comp. Rend. Ser. C 272—1364 (1971)
5. *B. Jezowska — Trzebiatowska, M. Rudolf,* Rocz. Chem. 44—745 (1970)
6. *B. Jezowska — Trzebiatowska, M. F. Rudolf, L. Natkamiec, H. Sabat,* Inorganic. Chem. 13(3) 617 (1974)
7. *K. Nakamoto,* Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds — J. Wiley Interscience — New Yok London 1970, pag. 108.
8. *L. V. Kobetz, I. M. Kopashova,* Zh. Neorg. Khim 23 (10) 2750 (1978).
9. *K. Nakamoto,* Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds-Wiley-Interscience New York—London 1970 pg. 166.

**Molybdenum (V) Polybnuclear Complex Compounds. Polybnuclear Complex Compounds Containing, Molybdenum (V) and Bismuth (III)**

The paper deals with the new polynuclear complex compounds of molybdenum (V) with bismuth
The compounds were characterized by elemental analysis, electronic, vibrational and ESR spectra.

C.Z.: 666. 321
546. 284

# CARACTERIZAREA FIZICO-CHIMICĂ A UNOR CAOLINURI, IN VEDEREA OBTINERII UNOR SORTIMENTE DE UZ COSMETIC ŞI FARMACEUTIC PRIN INNOBILARE

TH. BĂDESCU, C. PĂTROESCU, ECATERINA RUSU *

Lucrarea prezintă rezultate experimentale şi discuţii asupra compoziţiei oxidice, componenţilor mineralogici şi structurii hidrosilicatice a unor caolinuri care urmează a fi supuse unor tratamente de înnobilare, în vederea utilizării lor în scopuri cosmetice şi farmaceutice.
În vederea alegerii preliminare a sortimentului de caolin ce urmează a fi înnobilat, s-au aplicat următoarele metode de investigare: analiza chimică, pH-ul probelor, microscopia optică, spectrofotometria în infraroşu, analiza termică şi analiza röntgendifractometrică.

## Introducere

Lucrarea se înscrie în preocupările actuale de lărgire a domeniilor de utilizare a bazei de materii prime indigene, respectiv, de folosire a caolinurilor în industria cosmetică (la pudre, depilatori, măşti pentru faţă, deodoranţi, etc.) şi farmaceutică (pudre cu calităţi descongestionante, cataplasme şi pansamente gastrice, etc.). Calităţile necesare caolinurilor pentru scopurile de mai sus [1] se deosebesc de cele care le fac apte pentru utilizarea în industria de materiale refractare şi ceramică fină, exigenţele de fineţe şi puritate fiind foarte severe.

Scopul cercetărilor efectuate în cadrul lucrării de faţă este caracterizarea individuală a caolinurilor luate în studiu, aceste materii prime nefiind definite precis, fiecare zăcământ avînd alte caracteristici. Astf el încît, această caracterizare necesită studii analitice complete asupra naturii şi structurii chimico-moleculare a lor, asupra structurii cristaline şi a dimensiunii particulelor componente precum şi în ceea ce priveşte comportarea caolinurilor în procesele tehnologice specifice de utilizare.

În lucrarea de faţă se va face numai caracterizarea fizico-chimică a unor caolinuri indigene, în comparaţie cu caolinurile de uz cosmetic şi farmaceutic considerate ca etaloane, corelaţia structură-proprietăţi-comportare în procesele tehnologice urmînd să facă obiectul unui studiu viitor. Informaţiile obţinute prin metodele de investigare din prezentul studiu permit obţinerea de date preliminare suficiente, necesare delimitării celor mai potrivite caolinuri din producţia curentă, apte a fi supuse unei înnobilări ulterioare, prin metode acceptabile din punct de vedere economic.

* Conf. dr. ing., Catedra chimie anorganică; Conf. dr., Catedra chimie analitică; Şef lucrări dr. ing., Catedra tehnologia silicaţilor şi compuşilor oxidici

## Direcții de investigare și rezultate experimentale

Au fost luate în studiu comparativ un caolin etalon de uz cosmetic (simbol M), un caolin etalon de uz farmaceutic (simbol F) și un număr de trei caolinuri din producția curentă (simboluri A, B, C). După necesitățile cerute de elucidarea unor proprietăți sau pentru o delimitare mai strictă a caolinurilor ce urmează a fi înnobilate, s-au aplicat următoarele metode de investigare: analiza chimică, pH-ul probelor, analiza microscopică, spectrofotometria în infra-roșu, analiza termică, analiza röntgendifractometrică.

### 1. Analiza chimică și pH-ul caolinurilor

Caolinurile fiind hidrosilicați de aluminiu, analiza chimică a acestora se efectuează după schema generală de analiză cantitativă a silicaților [2], prezentată foarte rezumativ în figura 1, schemă ce include metode gravimetrice, volumetrice, colorimetrice, spectrofotometrice și flamfotometrice.

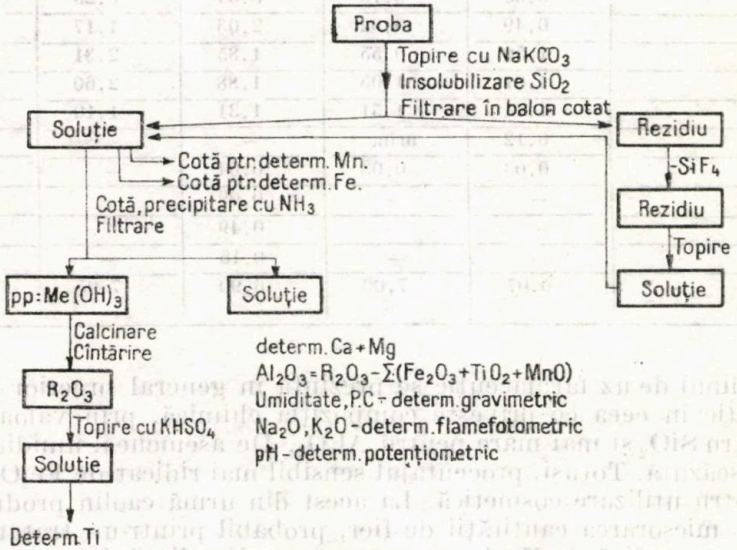



Fig. 1. — Schema generală de analiză chimică cantitativă a caolinurilor.

Umiditatea caolinurilor s-a determinat prin uscare în etuvă la 105°C, iar pierderile la calcinare (P.C.) s-au aflat prin calcinarea probelor uscate la 800°C.

Valorile pH-ului probelor au fost determinate potențiometric cu ajutorul unui aparat de tip MV—80, prevăzut cu un electrod indicator de sticlă și un electrod de referință de calomel, folosindu-se extracte apoase de caolinuri și citind valorile pH-ului direct pe scala aparatului de măsură.

Rezultatele experimentale obținute sînt prezentate în tabelul 1 sub formă de oxizi pentru compoziția chimică și în valori de pH.

Din tabelul 1 se observă că procentajul de $SiO_2$ este mai mic la caolinurile superioare M și F considerate ca etaloane, iar procentajul de $Al_2O_3$ este mai mare decît la caolinurile indigene A, B și C. Menționăm că valorile maxime posibile pentru cei doi oxizi corespund caolinitului ca mineral pur, respectiv 46,60% $SiO_2$ și 39,49% $Al_2O_3$ [3].

*Tabelul 1*

**Compoziție chimică (în %) și pH-ul caolinurilor**

| Constituent | Caolinul | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | M | F | A | B | C |
| Umiditate | 1,45 | 0,82 | 10,35 | 11,26 | 11,14 |
| P.C. | 11,87 | 11,73 | 10,79 | 9,40 | 4,81 |
| $SiO_2$ | 46,35 | 43,32 | 53,48 | 53,00 | 74,27 |
| $Al_2O_3$ | 35,23 | 37,32 | 26,84 | 28,60 | 15,61 |
| $Fe_2O_3$ | 0,41 | 2,62 | 2,37 | 1,70 | 1,14 |
| $TiO_2$ | 0,05 | 0,10 | 0,54 | 0,25 | urme |
| CaO | 0,49 | 0,92 | 2,03 | 1,17 | 1,76 |
| MgO | 1,59 | 0,55 | 1,85 | 2,31 | 0,11 |
| $K_2O$ | 1,01 | 1,05 | 1,88 | 2,60 | 3,40 |
| $Na_2O$ | 1,44 | 1,51 | 1,31 | 1,10 | 1,65 |
| $Li_2O$ | 0,12 | urme | — | — | — |
| MnO | 0,03 | 0,03 | 0,04 | — | — |
| $P_2O_5$ | — | — | 0,09 | — | — |
| $CO_2$ | — | — | 0,49 | | — |
| $SO_3$ | — | — | 0,15 | — | — |
| pH | 6,07 | 7,00 | 6,90 | 7,95 | 6,60 |

Caolinul de uz farmaceutic se prezintă în general superior celui de uz cosmetic în ceea ce privește compoziția chimică, prin valoarea mai mică pentru $SiO_2$ și mai mare pentru $Al_2O_3$. De asemenea, umiditatea lui este mai scăzută. Totuși, procentajul sensibil mai ridicat de $Fe_2O_3$ îl face inapt pentru utilizare cosmetică. La acest din urmă caolin producătorul a urmărit micșorarea cantității de fier, probabil printr-un tratament cu acizi, ceea ce explică și pH-ul ceva mai scăzut al caolinului de uz cosmetic.

Dintre caolinurile brute din producția curentă, în mod evident inferioare celor considerate ca etaloane prin procentul ridicat de $SiO_2$ și implicit mai scăzut de $Al_2O_3$, sînt de luat în considerare pentru înnobilare caolinul de tip A și cel de tip B, caolinul de tip C prezentînd caracteristici inferioare din punctul de vedere al compoziției chimice.

Comparînd caolinul de tip A cu caolinul de tip B, se constată o foarte mare apropiere a lor în ceea ce privește conținutul de $SiO_2$ precum și o cantitate sporită în $Al_2O_3$ și mai redusă în $Fe_2O_3$ la caolinul B față de caolinul A. Totuși, cantitățile mai ridicate în MgO și $K_2O$ la caolinul B indică o structură apropiată de cea ilitică, respectiv el avînd ca relicte din roca primară un anumit conținut de mică de fier și magneziu (biotită)

și mică potasică (muscovită), care, dacă se va dovedi că nu prezintă inconveniente (în special duritate sau dacă se va putea îndepărta ușor), nu va elimina acest caolin din preocupările noastre, mai ales că el prezintă și un conținut mai redus de fier. Cantitățile mai ridicate de alcalii din acest caolin determină, după cum se observă, ridicarea pH-ului față de celelalte probe luate în studiu.

## 2. Analiza microscopică

Analiza microscopică a caolinurilor poate oferi date asupra structurii, texturii, porozității, dimensiunilor și distribuției granulelor și permite controlul omogenității materialului. Permițînd identificarea fazelor

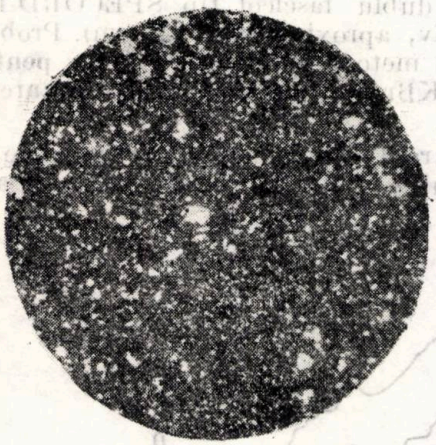


Fig. 2. — Microfotografia caolinului de uz cosmetic.

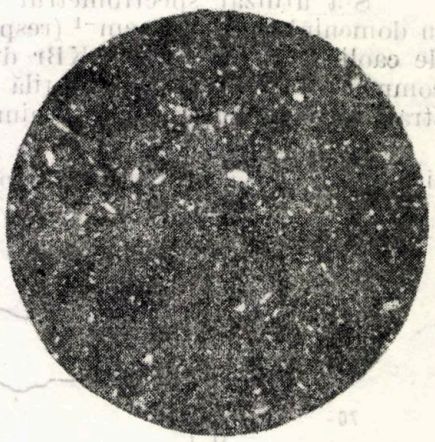


Fig. 3. — Microfotografia caolinului de uz farmaceutic.

cristaline, analiza microscopică oferă informații prețioase privind compoziția mineralogică.

În cercetările noastre s-a utilizat un microscop polarizant cu o putere de mărire de 100 de ori. Pentru a se putea obține microfotografii care să permită o bună distingere a limitelor componenților minerali s-au făcut preparate cu Balsam de Canada (N = 1,539) și acestea s-au examinat între nicoli încrucișați. În figurile 2 și 3 sînt prezentate microfotografiile caolinurilor etalon M și F, a căror granulometrie corespunde cel mai bine scopurilor cosmetice și farmaceutice.

Studiul microscopic al caolinurilor de tip M și F conduce la concluziile principale care urmează [4], observîndu-se în ordinea frecvenței, următorii componenți mineralogici :

— cuarț (0,01—0,9 mm), în cantitate mai ridicată la caolinul M;

— agregate de rocă argiloasă (0,1—1,0 mm), fragmente cu dimensiuni mai ridicate și mai numeroase la caolinul de tip M decît la caolinul de tip F;

— caolinit (sub 0,01 mm), rar cu dimensiuni mai mari, este mai frecvent și mai omogen diseminat la proba F decît la proba M; se prezintă

sub formă de grăunțe solzoase, rar pseudohexagonale, incolore sau slab pleocroice;

— sericit, haloizit, feldspat, muscovit și biotit, în cantități echivalente în ambele probe.

Analiza microscopică confirmă, de asemenea, o calitate superioară a caolinului de uz farmaceutic (mai apropiată de a caolinului pur) față de cel cosmetic. Totuși, la ambele caolinuri procentajul de caolinit este ridicat, situîndu-se între 70—80% în raport cu alte minerale componente, cuarț sau relicte din roca primară (feldspat, mică).

### 3. Spectrofotometria în infraroșu

S-a utilizat spectrometrul cu dublu fascicol tip SPECORD-IR, în domeniul 4600—400 $cm^{-1}$ (respectiv, aproximativ 2—25 μm). Probele de caolin s-au pastilat în KBr după metoda cunoscută [5], iar pentru compensație s-a utilizat o pastilă de KBr pur, anhidru. Viteza de înregistrare a spectrelor a fost de 8 minute.

Din spectrele prezentate în figura 4 se constată că sortimentele M și F prezintă aspectul tipic al caolinului [4, 6]. Respectiv, banda de ab-

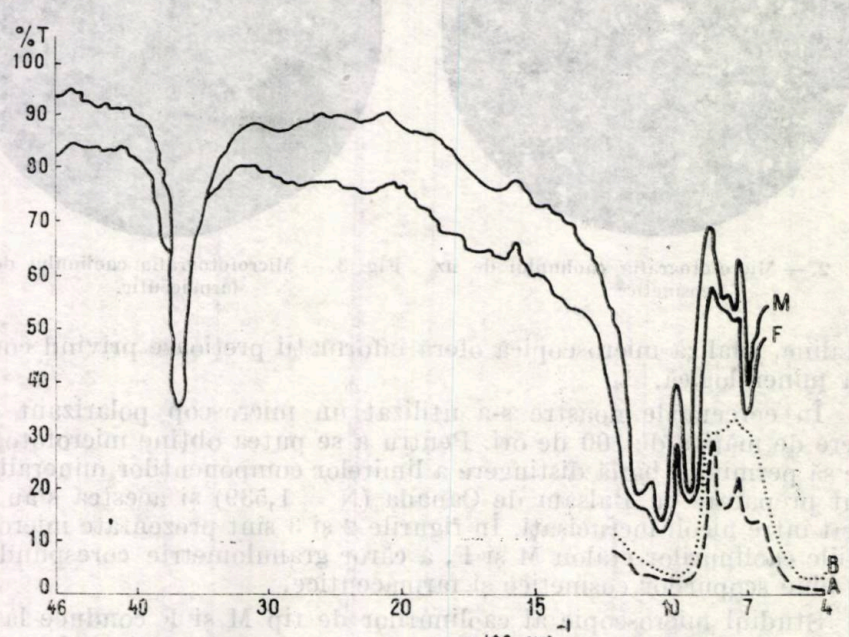



Fig. 4. — Spectrele în infraroșu ale probelor de caolin.

sorbție cuprinsă în domeniul 3700—3600 $cm^{-1}$ corespunde grupării (OH) caracteristică dickitului, nacritului și caolinitului. Maximele de absorbție de la 1120 $cm^{-1}$ și 1070 $cm^{-1}$ corespund grupării (Si—O)—Al[4] caracteristică pentru caolinit, iar maximul ascuțit de la 920 $cm^{-1}$ este de asemenea specific pentru caolinit, prin gruparea (Si—O)—Al[6]. Dubletul de la 800—750 $cm^{-1}$ corespunde cuarțului fin diseminat. În sfîrșit, maxi-

mul de absorbție ascuțit de la 700 $cm^{-1}$ este de asemenea caracteristic caolinitului, la mineralele înrudite haloizit și nacrit apărînd la această valoare cîte o bandă lată, așa după cum se observă și la caolinul de tip A, indicînd structura haloizitului. Acesta poate fi considerat ca fiind o varietate de caolinit cu un exces de apă, avînd formula brută $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O + 2H_2O$ [7].

La caolinul de tip B, în intervalul 900—700 $cm^{-1}$ structura caolinitului este aparent absentă, alura curbei corespunzînd în intervalul de mai sus unui compromis între montmorillonit, illit și mică, ceea ce se va confirma și prin analiza röntgenografică.

### 4. Analiza termică

Analiza termică completă s-a efectuat cu ajutorul derivatografului Paulik, Erdey Paulik, cu viteza de 10°/minut. În figura 5 sînt prezentate curbele DTA, DTG și TG ale probelor, a căror interpretare rezultă din considerațiile care urmează.

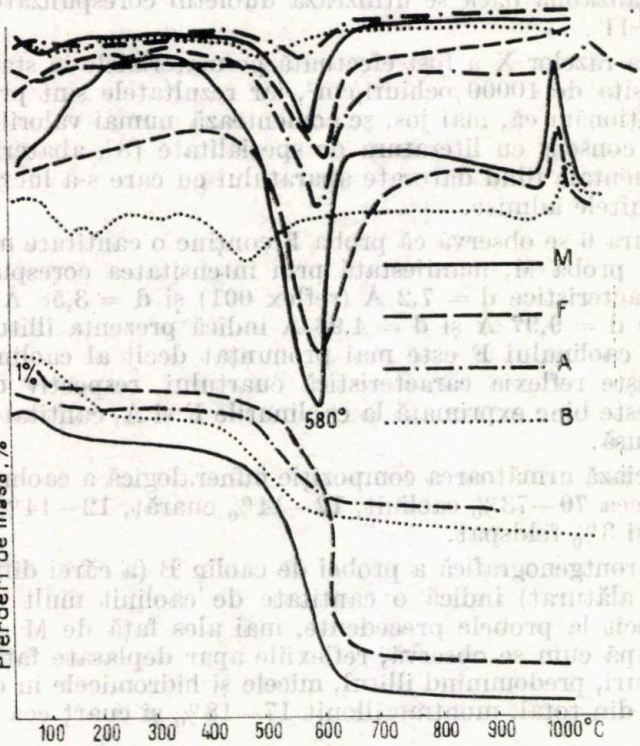



Fig. 5. — Analizele termice ale caolinurilor studiate.

Efectele endoterme se datoresc : eliminării apei absorbite (higroscopice) pînă la 100°C, eliminării apei moleculare între 100 și 250°C și eliminării apei de constituție între 400° și 600°C. Efectul exoterm principal, între 950 și 1000°C, corespunde formării silicatului de aluminiu $2Al_2O_3 \cdot 3SiO_2$ de tip spinelic [3].

Caolinurile de tip M și F prezintă (mai ales ultimul) curbe termice mai apropiate de ale caolinitului slab organizat. Alura curbei A amintește de un haloizit, cu un efect exoterm slab pronunțat, la o temperatură mai înaltă, ceea ce indică și un grad de alterare mai avansată a rocii primare.

La caolinul de tip B alura curbei este mai variată, efectele endotermice și exotermice conducînd la următoarele concluzii : efectul endoterm dublu, situat între 120 și 180°C, corespunde eliminării apei de adsorbție ; la 420°C apare un slab efect exoterm datorită piritei ; efectul endoterm mai puternic la 560°C ca și cel exoterm de la 1000°C sînt caracteristice caolinitului, iar efectul endoterm moderat de la 960°C corespunde cantității de illit și montmorillonit existente în acest caolin. Ca și la caolinul de tip A, cantitatea de caolinit este mai mică decît la sortimentele M și F.

### 5. Analiza röntgendifractometrică

S-a utilizat difractograful TUR M—62. Deși prin această analiză nu se poate face un dozaj precis al caolinitului, o estimare semicantitativă este totuși realizabilă dacă se utilizează dubletul corespunzător valorilor $\theta$ între 10 și 11°.

Difracția razelor X a fost efectuată pe materialele în stare naturală trecute prin sita de 10000 ochiuri/cm$^2$, iar rezultatele sînt prezentate în figura 6. Menționăm că, mai jos, se comentează numai valorile reflexiilor principale în consens cu literatura de specialitate [8], abaterile din graficele experimentale fiind datorate aparatului cu care s-a lucrat, ele situîndu-se în limitele admise.

Din figura 6 se observă că proba F conține o cantitate mai mare de caolinit decît proba M, manifestată prin intensitatea corespunzătoare a reflexiilor caracteristice d = 7,2 Å (reflex 001) și d = 3,58 Å (notate cu K). Reflexiile d = 9,97 Å și d = 4,98 Å indică prezența illitului. Caracterul ilitic al caolinului F este mai pronunțat decît al caolinului M. În ceea ce privește reflexia caracteristică cuarțului, respectiv d = 3,33 Å (Q), aceasta este bine exprimată la caolinurile F și A, cantitatea de cuarț fiind mai redusă.

Se apreciază următoarea compoziție mineralogică a caolinului de tip cosmetic M : cca 70—73% caolinit, 12—14% cuarăț, 12—14% illit, mice și hidromice și 3% feldspat.

Analiza röntgenografică a probei de caolin B (a cărei difractogramă este figurată alăturat) indică o cantitate de caolinit mult mai redusă (22—25%) decît la probele precedente, mai ales față de M și F. Pe de altă parte, după cum se observă, reflexiile apar deplasate față de precedentele caolinuri, predominînd illitul, micele și hidromicele în cantitate de cca 48—50% din total, montmorillonit 17—18% și cuarț cca 12%.

## Concluzii generale

Din studiul efectuat rezultă că analiza chimică, analiza microscopică și spectrometria în infraroșu au permis stabilirea prealabilă a compoziției oxidice a caolinurilor respective, aprecierea calitativă a compoziției mineralogice și a structurii lor hidrosilicatice, iar analiza termică și rönt-

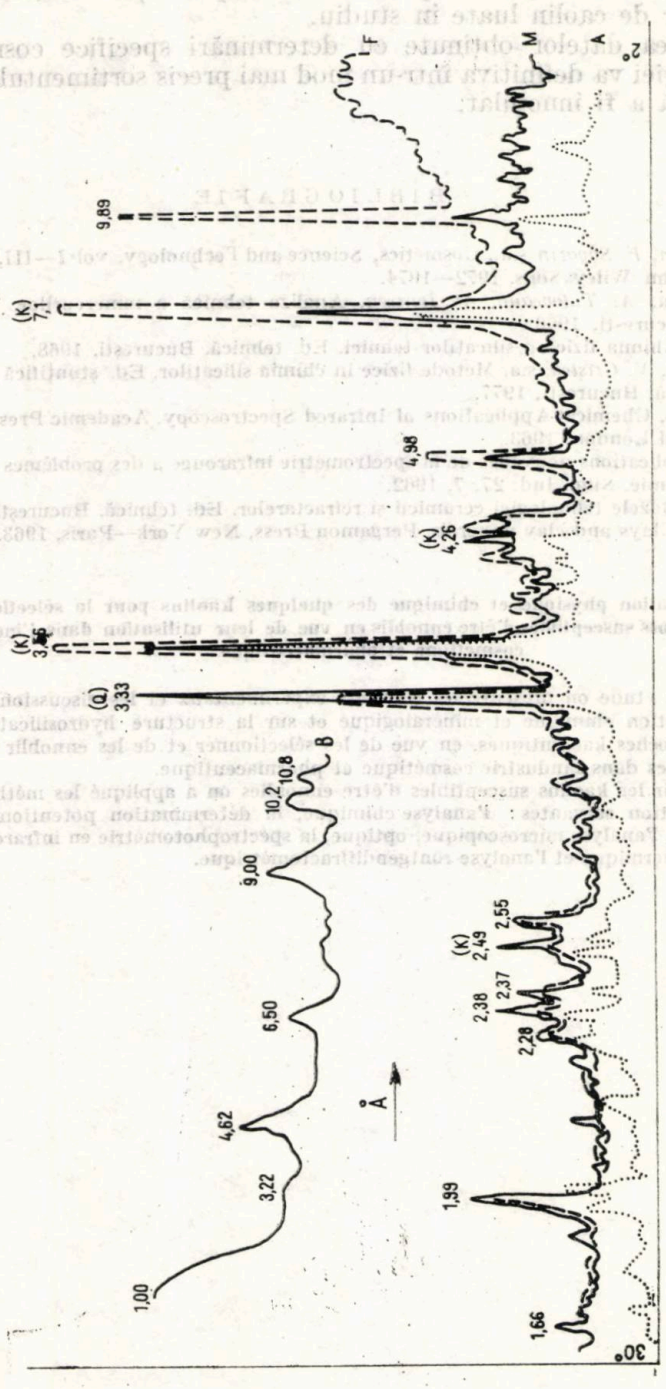



Fig. 6. — Röentgendifractogramele probelor de caolin.

gendifractometrică a permis precizarea componenților mineralogici ai sortimentelor de caolin luate în studiu.

Corelarea datelor obținute cu determinări specifice cosmetologiei și farmacologiei va definitiva într-un mod mai precis sortimentul de caolin care urmează a fi înnobilat.

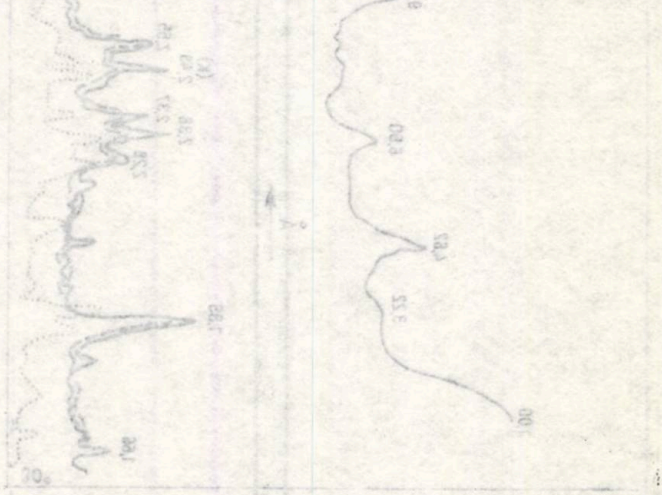
## BIBLIOGRAFIE

1. *M. S. Balsam, E. Sagarin* ș.a., Cosmetics, Science and Technology, vol I—III, New York, John Wiley Sons, 1972—1974.
2. *A. Demetrescu, A. Tuloveanu, M. Ionescu*, Analiza tehnică a minereurilor. Ed. tehnică, București, 1966.
3. *S. Solacolu*, Chimia fizică a silicaților tehnici. Ed. tehnică, București, 1968.
4. *D. Becherescu, V. Cristea*, ș.a. Metode fizice în chimia silicaților. Ed. științifică și enciclopedică, București, 1977.
5. *C. N. R. Rao*, Chemical Applications of Infrared Spectroscopy. Academic Press, New York and London, 1963.
6. *P. Tarte*, Applications nouvelles de la spectrométrie infrarouge a des problèmes de cristallochimie. Silic. Ind. 27, 7, 1962.
8. *R. Dinescu*, Bazele tehnologiei ceramicii și refractarelor. Ed. tehnică, București, 1966.
7. *E. Ingerson*, Clays and clay minerals. Pergamon Press, New York—Paris, 1963.

**Caractérisation physique et chimique des quelques kaolins pour la sélection des assortiments susceptibles d'être ennoblis en vue de leur utilisation dans l'industrie cosmétique et pharmaceutique**

Dans cette étude on présente les résultats expérimentaux et les discussions sur la composition chimique et minéralogique et sur la structure hydrosilicate de quelques roches kaolinitiques, en vue de les sélectionner et de les ennoblir pour être utilisées dans l'industrie cosmétique et pharmaceutique.

Pour choisir les kaolins susceptibles d'être ennoblies on a appliqué les méthodes d'investigation suivantes: l'analyse chimique, la détermination potentiomètrique du pH, l'analyse microscopique, optique, la spéctrophotomètrie en infrarouge, l'analyse thermique et l'analyse röntgendiffractomètrique.



C.Z.: 546.321.85 :66.065.2
546.723.267.32 :66.065.2

# VALORIFICAREA POTASIULUI DIN APA DE MARE

GHERGHINA TUDORACHE, M. BELCU, I. NEGOIȚĂ, NICOLETA GRIGORESCU*

În lucrare s-a studiat posibilitatea valorificării potasiului din apa Mării Negre, prin precipitare, sub forma fosfatului dublu de potasiu și magneziu, prin adăugare de acid fosforic și apoi alcalinizare. Au fost stabilite condițiile optime de precipitare și de transformare a fosfatului dublu de potasiu și magneziu în fosfat dublu de amoniu și magneziu, concomitent cu obținerea altor săruri de potasiu.

În țara noastră consumul de săruri de potasiu a crescut vertiginos, mai ales datorită intrării în funcțiune în ultimii ani a mai multor instalații de îngrășăminte complexe N.P.K.

Pînă în prezent necesarul de clorură de potasiu folosită ca materie primă în industria chimică a R.S.R. a fost acoperit în întregime din import. În acest cincinal se prevede intrarea în exploatare a zăcămîntului de săruri de potasiu de la Tazlău, dar acest zăcămînt fiind relativ sărac, nu va reuși să acopere în întregime necesitățile industriei chimice. Ca urmare, în cadrul efortului de a găsi noi surse de materii prime care să reducă importurile de materii prime, s-a cercetat posibilitatea extragerii acestui element din apa Mării Negre, limitrofă țării noastre. Deși conținutul de potasiu din această apă este de numai cca 140 mg/l, cantitatea totală care poate fi teoretic extrasă este suficientă pentru acoperirea în întregime a necesarului.

Procedeele cunoscute și aplicate industrial pentru extragerea potasiului din apa de mare folosesc evaporări și cristalizări repetate sau precipitarea cu dipicrilamină. În afară de aceasta, s-au mai propus în literatură procedee de schimb ionic, extracția lichid-lichid, electroliză, precipitare cu tiosulfat de sodiu și bismut, p-alchiltrifenil borați și fosfat de magneziu [1, 2, 3]. S-a considerat că procedeele deja aplicate industrial nu pot fi luate în considerație în condițiile țării noastre, deoarece primul presupune consumuri energetice mari, iar la cel de al doilea dipicrilamina este un poluant puternic și în plus prezintă și pericol de explozie. În urma analizării celorlalte procedee posibile s-a hotărît să se studieze procedeul prin precipitare ca fosfat dublu de potasiu și magneziu ($KMgPO_4$), ținînd cont că acesta prezintă următoarele avantaje:

1. Nu necesită reactivi scumpi, acidul fosforic și hidroxidul de sodiu fiind produse ale industriei chimice de mare tonaj;

2. Nu impune consumuri energetice ridicate;

* Conf. dr. Asist., Catedra chimie și tehnologie anorganică; Ing.; Ing.; Uzinele chimice Valea Călugărească

3. Produsul rezultat poate fi utilizat direct ca îngrășămînt, fără prelucrări ulterioare. Trebuie menționat că și magneziul constituie un îngrășămînt, fiind considerat cel de al 5-lea nutrient major al plantelor. La ora actuală se fabrică unele îngrășăminte avînd în componența lor $KMgPO_4$, cum ar fi sorturile „Triabon" al firmei BASF, „Plantosan 4D" al firmei Philips-Duphos și „Mag-Amp" al firmei „Bouchumer Chemie Imahausen Comp. mbH" [4].

4. De la produsul obținut se poate trece relativ ușor la întreaga gamă de săruri de potasiu prin contactarea acestui precipitat cu soluții fierbinți ale unor săruri de amoniu. Rezultă un precipitat conținînd fosfat dublu de magneziu și amoniu care poate fi utilizat de asemenea ca îngrășămînt și soluții care conțin săruri de potasiu [2].

Pentru a căpăta o imagine asupra precipitării s-au luat din literatură produsele de solubilitate pentru soluții apoase ale componenților posibili ai precipitatelor, acestea fiind indicate în tabelul 1 [5, 6, 7].

*Tabelul 1*

**Produse de solubilitate în soluții apoase (5, 6, 7)**

| Substanța | $KMgPO_4$ | $Mg_3(PO_4)_2$ | $Mg(OH)_2$ | $Ca_3(PO_4)_2$ | $CaHPO_4$ | $Ca_5(PO_4)_3F$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Produsul de solubilitate | $2{,}4 \cdot 10^{-11}$ | $10^{-23}$ | $5 \cdot 10^{-12}$ | $10^{-26}$ | $2{,}1 \cdot 10^{-7}$ | $10^{-52 \pm 1{,}5}$ |

Efectuînd calculele de solubilitate cu aceste date rezultă următoarele :

— în paralel cu $KMgPO_4$ va precipita și $Mg_3(PO_4)_2$ ;

— ionii de fluor vor precipita ca fluor-apatită ;

— atît $Ca_3(PO_4)_2$ cît și $CaHPO_4$ sînt foarte apropiate de limita de precipitare și este posibil să fie incluse în precipitat ;

— la valori de pH mai mari decît 9,23 va începe să precipite și hidroxidul de magneziu.

Concluziile acestor calcule nu pot avea decît o valoare orientativă, deoarece în apa de mare conținutul de săruri și substanțe organice determină schimbări ale activității ionilor. În literatură se menționează că în timp ce în soluțiile apoase valorile constantelor de disociere ale acidului fosforic la diluție infinită sînt $pK_2' = 7{,}18$ și $pK_3' = 12{,}66$, valorile determinate în apa de mare sînt $pK_2' = 6{,}14$ și $pK_3' = 10{,}44$ [8]. Într-o altă lucrare [9] se indică pentru coeficienții de activitate ai ionilor fosfat în apa de mare valorile :

$$H_2PO_4^- = 0{,}38 \; ; \; HPO_4^{2-} = 0{,}043 \text{ și } PO_4^{3-} = 0{,}59 \cdot 10^{-4}$$

Este de așteptat ca precipitatul să cuprindă o serie de alte elemente, Cesiul și rubidiul vor fi incluse și ele deoarece formează compuși izomorfici cu $KMgPO_4$. De asemenea, vor coprecipita elementele care formează. fosfați neutri insolubili, cum sînt Li, Ba, Sr, Zn, Al, Cr, Fe, Ni, Ag, B Pb, U, Co, Mn, Cu, pămînturile rare. Dat fiind că aceste elemente intră în

compoziţia mării în concentraţii cu peste 3 ordine de mărime mai mici decît potasiul, singurele elemente care pot duce la impurificări majore sînt cele aflate în apa mării în proporţie mai mare decît potasiul, şi anume calciul, magneziul şi sodiul.

## Partea experimentală

Pentru studiul experimental s-au folosit atît apa de mare neconcentrată din rada portului turistic Constanţa—Tomis cît şi apa de mare concentrată de trei ori, cu compoziţia asemănătoare cu cea provenită de la instalaţiile de desalinizare.

Trebuie menţionat că apa Mării Negre este de circa 2 ori mai diluată decît apele oceanice, datorită debitelor mari de apă dulce care se varsă în ea. Compoziţia chimică a probelor de apă de mare luate în lucru este indicată în tabelul 2.

*Tabelul 2*

| Proba analizată | $Ca^{2+}$ g/l | $Mg^{2+}$ g/l | $Na^{+}$ g/l | $K^{+}$ g/l | $Br^{-}$ mg/l | $I^{-}$ mg/l | $Cl^{-}$ mg/l | $SO_4^{2-}$ g/l | $CO_3^{2-}$ mg/l | $HCO_3^{-}$ g/l | pH |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| apă de mare înainte de conc. | 0,19 | 0,40 | 5,35 | 0,14 | 13 | 1,78 | 5,56 | 0,98 | — | 0,33 | 6,5 |
| apă de mare conc. | 0,36 | 0,98 | 9,75 | 0,38 | 35 | 3,47 | 14,14 | 2,43 | 46,2 | 0,54 | 6,5 |

S-a lucrat cu probe de cîte 150 ml, în care după adăugare de $H_3PO_4$ 1 M pînă la realizarea de rapoarte molare de $PO_4^{3-}/(Ca + Mg) = 0,6 - 0,9$ s-au alcalinizat soluţiile prin adăugare de soluţie de NaOH 2 M pînă la valori de pH mai mari de 9,5.

S-au efectuat mai multe probe, urmărindu-se variaţia randamentului de recuperare în funcţie de următorii parametri: pH, raport molar $H_3PO_4/(Ca + Mg)$, timp de agitare. Rezultatele sînt prezentate în tabelul 3, iar pentru a da o imagine mai clară a dependenţelor constatate, s-au trasat graficele din figurile 1, 2 şi 3.

*Tabelul 3*

**Compoziţia soluţiilor mume şi gradul de recuperare al potasiului după precipitarea $KMgPO_4$ (Compoziţia iniţială — cf. probei 1 din tabelul 2)**

| Nr. crt. | Raport $H_3PO_4/(Ca + Mg)$ | pH | Timp de agitare (min.) | Compoziţia filtratului (g/l) | | | | K recuperat | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | $Mg^{2+}$ | $Ca^{2+}$ | $Na^{+}$ | $K^{+}$ | g | % |
| 1 | 0,61 | 10,5 | 90 | 0,123 | 0,078 | 4,30 | 0,08 | 0,06 | 42,8 |
| 2 | 0,757 | 10,5 | 90 | 0,081 | 0,024 | 4,24 | 0,03 | 0,11 | 78,58 |
| 3 | 0,915 | 10,5 | 90 | 0,068 | 0,015 | 4,19 | 0,002 | 0,138 | 98,75 |
| 4 | 0,915 | 9,5 | 90 | 0,097 | 0,065 | 3,75 | 0,206 | 0,024 | 99,24 |
| 5 | 0,915 | 11 | 90 | 0,073 | 0,036 | 4,33 | 0,001 | 0,139 | 6,39 |
| 6 | 0,915 | 11,5 | 90 | 0,086 | 0,052 | 4,27 | 0,005 | 0,135 | 93,42 |
| 7 | 0,915 | 10,5 | 30 | 0,279 | 0,085 | 3,78 | 0,093 | 0,047 | 3,42 |
| 8 | 0,915 | 10,5 | 60 | 0,105 | 0,065 | 3,92 | 0,04 | 0,10 | 71,42 |

Din studiul acestor grafice s-au luat drept condiții optime raportul molar $H_3PO_4/(Ca + Mg) = 0,915$, valoarea pH final 10,50 și timpul de agitare = 90 minute.

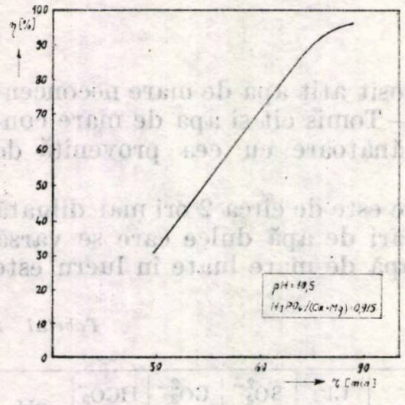


Fig. 1.—Variația randamentului de recuperare funcție de timpul de precipitare

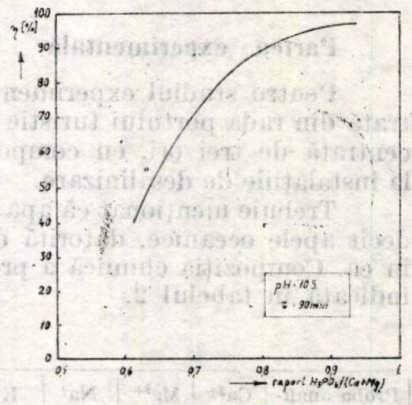


Fig. 2. — Variația randamentului de recuperare funcție de raportul molar $H_3PO_4/(Ca+ Mg)$

În aceste condiții s-au efectuat precipitări pentru un număr de 4 probe a cîte 600 ml cu următoarele compoziții :

Proba 1 — apă de mare neconcentrată ;

Proba 2 — apă de mare concentrată ;

Proba 3 — apă de mare neconcentrată din care s-a îndepărtat calciul prin precipitare cu carbonat de sodiu ;

Proba 4 — apă de mare concentrată din care s-a îndepărtat calciul prin precipitare cu carbonat de sodiu.

Rezultatele obținute sînt prezentate în tabelul 4.

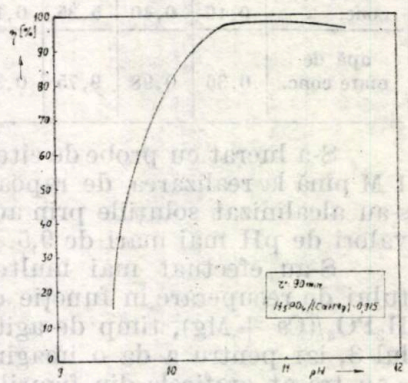


Fig. 3. — Variația randamentului de recuperare funcție de pH-ul final la faza de precipitare.

O posibilă explicație pentru conținutul ridicat de sodiu poate fi aceea că produsul $Mg_3(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ prezintă proprietăți de schimb ionic așa cum a fost semnalat în literatură [10].

Probele obținute au fost analizate prin analize IR și cu raze X. Din studiul respectiv rezultă că aceste precipitate au o structură cristalină bine formată, incluzînd și apă de cristalizare. Proba 4 a fost însă numai parțial cristalizată.

Prin contactarea sub agitare a produsului solid-fosfat dublu de magneziu și potasiu — cu o soluție apoasă a unei sări de amoniu, raportul molar $NH_4/K = 1$, rezultă o soluție a sării corespunzătoare de potasiu și fosfat dublu de magneziu și amoniu. Sărurile de amoniu care pot fi folosite

în acest scop sînt acelea care au formula generală $NH_4A$, unde A este orice anion care formează săruri solubile de potasiu și amoniu.

Reacția între soluția apoasă a sării de amoniu și fosfatul de magneziu și potasiu precipitat de apa Mării Negre decurge astfel:

$$KMgPO_4 \cdot xH_2O + NH_4A = MgNH_4PO_4 \cdot xH_2O + KA$$

*Tabelul 4*

**Compoziția chimică a precipitatelor obținute la separarea potasiului din apa de mare**

| Proba nr. | Na % | K % | Ca % | Mg % | $PO_4^{3-}$ % |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 2,56 | 1,45 | 2,33 | 9,43 | 37,12 |
| 2 | 2,35 | 3,19 | 1,74 | 11 43 | 39,37 |
| 3 | 3,12 | 1,37 | — | 11,68 | 43,29 |
| 4 | 3,94 | 2,87 | — | 13,89 | 42,72 |

în care A reprezintă anionul sării de amoniu utilizate, iar x numărul de moli de apă de hidratare în precipitat. S-a urmărit variația gradului de transformare în funcție de timp, temperatură și raportul solid/lichid. Rezultatele obținute sînt prezentate în figurile 4—6.

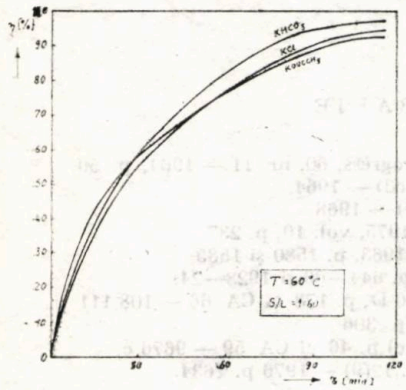



Fig. 4. — Variația randamentului de transformare cu timpul de reacție.

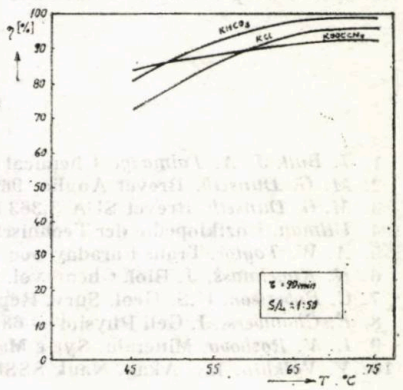



Fig. 5. — Variația randamentului de transformare cu temperatura

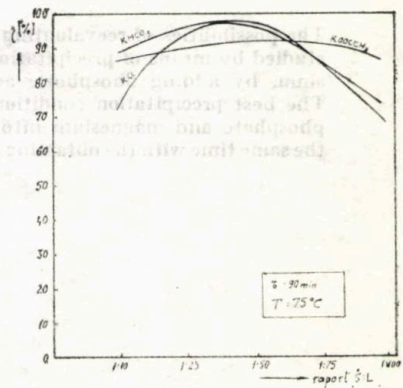



Fig. 6. — Variația randamentului de transformare cu raportul solid/lichid.

Se constată că în toate cazurile studiate folosindu-se clorură de amoniu, bicarbonat de amoniu și acetat de amoniu, se ating grade de transformare peste 90%, la un timp de contactare de circa 90 minute la o temperatură de aproximativ 65°C și la un raport solid/lichid = 1/10 — 1/50.

## Concluzii

Pe baza datelor obținute se arată că se poate valorifica potasiul din apa Mării Negre, prin precipitare sub forma fosfatului dublu de potasiu și magneziu, precipitare efectuată prin adăugare de acid fosforic și apoi alcalinizare.

Prin contactarea fosfatului dublu de potasiu și magneziu cu soluții care conțin săruri de amoniu se obțin soluții care conțin sărurile respective de potasiu și fosfat dublu de amoniu și magneziu.

Sînt necesare noi studii asupra mecanismului precipitării și mai ales a cineticii precipitării diferiților fosfați simpli și micști de calciu și magneziu, potasiu și sodiu, astfel încît să fie determinate condițiile în care antrenarea celorlalte elemente să fie redusă, iar consumul de reactivi micșorat.

Se apreciază că procesul de recuperare a potasiului din apa Mării Negre prin precipitare sub forma compusului $KMgPO_4$ poate duce la eliminarea importului de săruri de potasiu.

## BIBLIOGRAFIE

1. *J. Butt, J. A. Talmadge*, Chemical Engineering Progress, 60, nr. 11 — 1964, p. 50.
2. *M. G. Dunseth*, Brevet Anglia, 969.419 (cl col bcd) — 1964.
3. *M. G. Dunseth*, Brevet SUA 3.363.975 (cl 23—107) — 1968
4. *Ullman*, Enziklopedie der Technische Chemie ed. 1975, vol. 10, p. 237
5. *A. W. Taylor*, Trans Faraday Soc. vol. 59 (487)—1963, p. 1580 și 1585
6. *N. Kugelmass*, J. Biol. Chem. vol. 58 (1923—24) p. 644—66 și 1923—24.
7. *C. Robertson*, U.S. Geol. Surv. Rep. Papers nr. 550 D, p. 178 cf CA 66 — 108.111 p.
8. *E. Chambers*, J. Cell Physiol — 68 nr. 3 — 1966, p. 306
9. *E. V. Rozhova*, Mineraln. Syr e Massom 54 1962 (c) p. 46 cf CA 59 — 9676 c.
10. *V. Volkhin*, Izv. Akad. Nauk SSSR Neog. Mater. 12(9) — 1976 p. 1634.

**The Potassium Extraction from the Sea Water**

The possibilities of reevaluating potassium from the Black Sea water, have been studied by means of precipitation, as double potassium phosphate and magnesium, by adding phosphoric acid and after alkalization.
The best precipitation conditions and these of changing the double potassium phosphate and magnesium into double amonium and magnesium phosphate, in the same time with the obtaining of some other potash salts were established.

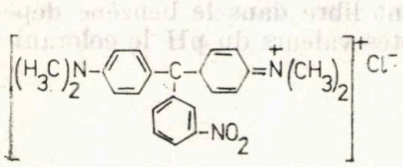
C.Z. : 542.9 :547.632.5 :669.213.4

# COMBINAISONS COMPLEXES DE $[AuBr_4]^-$ AVEC LE VERT DE MALACHITE SUBSTITUE

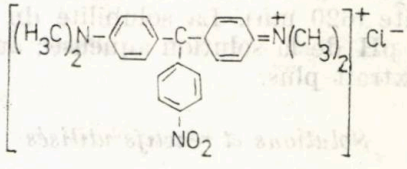
G.C.CONSTANTINESCU, NELLY DEMIAN, CECILIA CONSTANTINESCU *

On présente les résultats de rechérches sur la formation et l'extraction des combinaisons complexes formés entre les cations des colorants vert de l'*orto-*, de *meta-* et de *para-* Nitrale avec l'anion $[AuBr_4]^-$. Aux acidités moyennes de la phase aqueuse l'extraction de l'or par le benzène est bonne, aprox. 90% avec un rapport de distribution l'or/reactif situé entre 11—11,92. La loi de Lambert-Beer s'applique entre 0,5—3,2 μg Au.ml.$^{-1}$ avec $\varepsilon = 60.000—100.000$. On présente les interférences des autres ions. Les constantes d'instabilité sont : $2{,}3 \cdot 10^{-6} < K_i < 8.10^{-7}$.

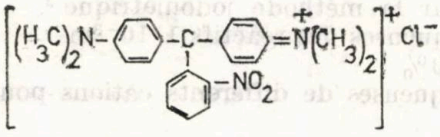
Le vert de malachite, colorant basique de la classe de triphenyls méthane, forme en milieu acide avec les anions complexes des certain métaux des combinaisons du type associations ioniques solubles dans de solvents organiques. L'introduction des groupes attrayants d'électrons dans le noyau benzénique augmente beaucoup la réactivité du vert de malachite [1]. Nous avons synthetisé trois colorants avec $-NO_2$ en diverses positions en obtenant :



vert de meta-nitrale



vert de para-nitrale



vert de l'ortho-nitrale

Comme l'anion complexe on a utilisé $[AuBr_4]^-$ qui se forme facilement en solutions aqueuses de $AuCl_3$ en presence de HBr ou d'un grand

* Maître de conf. dr. ing., Chaire de chimie anorganique; Lecteur, Chaire de chimie physique; Assist., Chaire de chimie analytique

exces d'anions bromure car la stabilité cinétique de $[AuCl_4]^-$ est de 10 000 fois plus petite que celle de $[AuBr_4]^-$.

Parce que les colorants libres sont ionisés dans l'eau, on a choisi le benzène comme solvent, le benzène ayant les paramètres de solubilité très différents par rapport à l'eau, donc assurera une solubilité insignifiante du colorant libre tout en créyant les conditions pour que les associations ioniques formées restent nonionisés.

Pour utiliser les réactions tant en chimie analytique de l'or qu'en extraction de l'or des sourses faibles il est nécessaire d'étudier les équilibres formées en solution aqueuse et d'obtenir les complexes a l'état solide ainsi que d'extraire les complexes à l'aide du benzène et d'établir les meilleures conditions d'extraction ainsi que les proprietés spectrophotométrique des solutions benzéniques.

## Partie expérimentale

### *Synthèse des réactifs*

Les colorants ont été synthetisés par la condensation de l'*ortho-meta-* ou de *para-* benzaldehyde avec du dimethylaniline [3]. Par chauffage au bain-marie on obtient une masse qui est séparée par antrennement à la vapeur d'eau. Les résidus se dissouent en alcool éthylique d'ou en précipite de nouveau la leucobase. Celle-ci est oxidée avec du dioxyde de plomb et traitée avec du HCl quand le colorant précipite sous forme de chlorure de base organique.

On purifie le colorant par récristalisation de l'alcool éthylique absolut. La chromatograme sur papier, éluant alcool éthylique-eau 1 : 1, a indiqué une composition homogène.

Les solutions aqueuses du réactif présentent un maximum d'absorption a 630 nm-donc bathochrome déplasé comparatif au vert de malachite (620 nm). La solubilité du colorant libre dans le benzène dépend du pH de la solution aqueuse; aux petites valeurs du pH le colorant ne s'extrait plus.

### *Solutions et réactifs utilisés*

— Solution aqueuse de Au(III), c = = 197 μg Au.ml obtenue par dissolution de $H[AuCl_4]$ dans des quantités connues de HBr dilué. On a verifié le titre par la méthode jodométrique [2].
— Solutions aqueuses des réactifs $1 \cdot 10^{-3}$m
— HBr p.a. 40%
— Solutions aqueuses de différents cations pour interférences.
— Benzène.

## Résultats et discussions

### *Synthèse des complexes*

Pour établir la structure et le rapport molaire métal-réactif du complexe solide, on a traité 0,30 g réactif dissout en 25 ml $H_2O$ bidistilé

à l'acidité optimale réalisée à l'aide de HBr, par 0,25 g $H[AuCl_4]$ dissout en 1—2 ml $H_2O$. Le précipité vert obtenu est filtré, lavé et seché a 60°C. L'analyse élémentaire du complexe vert obtenu donne les résultats présentés dans le tableau 1, d'où on constate un rapport molaire de combinaison Au : réactif de 1 : 1.

*Tableau 1*

**Analyse élémentaire des composés**

| Combinaison | OR | | AZOTE | | BROME | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | calc. | det. | calc. | det. | calc. | det |
| [Vert de l'orto-nitrale$^+$ —$AuBr_4^-$] | 22,11 | 21,62 | 4,71 | 4,29 | 35,9 | 35,09 |
| [Vert de meta-nitrale$^+$ —$AuBr_4^-$] | 22 11 | 22,87 | 4,71 | 4,35 | 35,9 | 35,14 |
| [Vert de para-nitrale$^+$ —$AuBr_4^-$] | 22,11 | 21,48 | 4,71 | 4,50 | 35,9 | 36,27 |

*Extraction du complexe*

La solution de l'or en volume de 0,1—2 ml avec HBr 40%, l'eau bidistilé et solution de réactif, en volume total de 10 ml est agitée 1 minute dans un Erlen avec 10 ml de benzène. On ne constate pas la formation des émulsions, la séparation de 2 phases est rapide et complète, la solution benzénique claire. On travaille avec des essais à blanc.

*Rapport de distribution*

Après la séparation, les deux phases ont été évaporées et désagregées séparement avec $H_2SO_4$ conc. et $H_2O_2$. On a dosé l'or avec le même réactif et avec de la rhodamine B . Les résultats sont presentés dans le tableau 2.

*Tableau 2*

**Rapport de distribution (D) et l'extractibilité (E %) des complexes dans le benzène**

| Complexe | D | E% |
|---|---|---|
| [Vert de l'ortho-nitrale$^+$—$AuBr_4^-$] | 11,00 | 98% |
| [Vert de meta-nitrale$^+$—$AuBr_4^-$] | 10,75 | 91,7% |
| [Vert de para-nitrale$^+$—$AuBr_4^-$] | 11,12 | 98% |

*Spéctres d'absorbtion en visible*

On a obtenu les spéctres d'absorbtion des solutions benzéniques de chaque complexe avec un appareil du type Spekol (C. Zeiss Jena), cuvettes de 1 cm. Les maxima d'absorbtion redonnés dans le tableau 3 démontrent un effet bathochrome comparatif au vert de malachite et au colorant libre ainsi que l'influence du pH sur l'éxtractibilité des complexes.

*Tableau 3*

**Les maxima d'absoption pour les colorants et pour les complexes en visible**

| | λ max |
|---|---|
| Vert de l'ortho nitrale | 635 |
| Vert de l'ortho nitrale$^+$—$AuBr_4^-$ | 645 |
| Vert de meta nitrale | 630 |
| Vert de meta nitrale$^+$—$AuBr_4^-$ | 640 |
| Vert de para nitrale | 640 |
| Vert de para nitrale$^+$—$AuBr_4^-$ | 660 |

*Influence de l'acidité*

Les résultats obtenus en augmentant l'acidité de la solution aqueuse nous indiquent qu'avant l'extraction, l'acidité soit de 0,1—0,6 n (HBr) pour obtenir une extractilbilité maximale.

L'exces du réactif nécessaire pour que l'équilibre de la formation du complexe soit déplacée à droite, déterminée expérimentalement doit être de minimum 20 fois celui stoechiométrique.

*Composition à l'équilibre*

Pour déterminer le rapport molaire de combinaison du complexe en solution benzènique on a utilisé la méthode des solutions isomolaires de Job [6]. Les résultats démontrent que le complexe possède une composition prédominante réactif$^+$ $[AuBr_4]^-$ de 1 mole à 1 mole.

*Constantes d'instabilité*

On a approximé les constantes d'instabilité $K_i$ en utilisant des paires de solutions non izomolaires d'après Job. On a utilisé la formule symplifiée appliquable aux systhèmes biphasiques ayant un rapport de combinaison de 1 : 1

$$K_i = \frac{G[(1+p)x - 1]^2}{(p-1)(1-2x)}$$

où $x$ est determiné graphiquement et $p$ = conc. molaire du réactif/conc. molaire du métal.

Les résultats sont présentés dans le tableau 4.

*Tableau 4*

**Valeurs obtenues lors de l'approximation de la constante d'instabilité $K_i$**

| | Complexe et la concentration molaire des réactants | $p = \frac{G'}{G}$ | $X_{max}$ | $K_i$ |
|---|---|---|---|---|
| I | [Vert de l'orho-nitrale$^+$ $AuBr_4^-$] | | | |
| | $1 \cdot 10^{-4}$ $6 \cdot 10^{-5}$ | 1.70 | 0.42 | $2{,}4 \cdot 10^{-6}$ |
| | $1 \cdot 10^{-4}$ $4 \cdot 10^{-5}$ | 2,5 | 0,39 | $5{,}00 \cdot 10^{-6}$ |
| II | [Vert de meta-nitrale$^+$ $AuBr_4^-$ | 2 | 0,38 | $3 \cdot 10^{-5}$ |
| | $1 \cdot 10^{-4}$ $2 \cdot 10^{-4}$ | 2 | 0,38 | $3 \cdot 10^{-5}$ |
| | $0{,}51 \cdot 10^{-4}$ $1 \cdot 10^{-4}$ | 2 | 0,41 | $1{,}4 \cdot 10^{-5}$ |
| III | [Vert de para-nitrale$^+$ $AuBr_4^-$] | | | |
| | $1{,}25 \cdot 10^{-4}$ $1 \cdot 10^{-4}$ | 1,25 | 0,46 | $8 \cdot 10^{-5}$ |
| | $2{,}50 \cdot 10^{-4}$ $1 \cdot 10^{-4}$ | 2,50 | 0,43 | $2{,}3 \cdot 10^{-5}$ |

*Courbe étalon*

L'étude de la variation $E = f(c)$ mentre que la loi de Lambert Beer se vérifie dans les intervales de concentration présentés dans le tableau 5.

La sensibilité des réactions est de 0,5 $\mu g$ $[AuBr_4]^- ml^{-1}$. Les coefficients molaires d'extinction sont bons 100 000, 60 000 et 68 000 pour l'ortho, meta et respectivement para- nitrale. En contact avec la phase aqueuse en air et à la lumière, les solutions benzéniques sont stables plus de 30 min. Si on sépare les deux phases après l'extraction, celle organique garde les mêmes extinctions même après 48 heures.

*Tableau 5*

**Applicabilité de la loi de Lambert-Beer et les coefficients molaires d'extinction**

| Complexe | $\mu gAu \cdot ml^{-1}$ | $\varepsilon$ |
|---|---|---|
| [Vert de l'ortho-nitrale$^+ - AuBr_4^-$] | 0,6—2,0 | 100 000 |
| [Vert de meta-nitrale$^+ - AuBr_4^-$] | 0,8—12 | 60 000 |
| [Vert de para-nitrale$^+ - AuBr_4^-$] | 0,5—3,2 | 68 000 |

*Interférences*

On a verifié l'interférence des ions qui habituellement accompagnent l'or dans les mineraux ou eaux résiduaires, où encore les ions qui forment les mêmes combinaisons avec les réactifs organiques.

La réaction n'est pas dérangée aux concentrations 500 fois plus grandes de Co, Ni, Zn, Cd, Ti, Cu, Ge, mais elle est influencée par une croissance de l'extinction en présence de Tl, Nb, In, Pl, Bi, Fe en quantités suivantes :

vert para-nitrale :
Au : Te = 1 : 0,4
Au : Nb = 1 : 1,2
Au : In = 1 : 2,6
Au : Pb = 1 : 5
Au : Bi = 1 : 15
Au : Fe = 1 : 80

vert de l'orto-nitrale :
Au : Te = 1 : 0,6
Au : In = 1 : 3,5
Au : Bi = 1 : 18
Au : Sb = 1 : 25
Au : Fe = 1 : 100

BIBLIOGRAFIE

1. *G. C. Constantinescu*, Revue roumaine de chimie 2, 1974.
2. *M. Hampe*, Chem. Ing. Tech., 50, nr. 9, 647/655/1978
3. *H. Sanielevici, L. Florn*, Sinteza intermediarilor aromatici şi a coloranţilor Ed. II, Bucureşti, Editura did. şi pedag. 1971 p. 277.

4. *A. Chaw, F. E. Beamish*, Talenta, 10, 833, 1963.
5. *B. J. MacNalty, L. L. Woollard*, Anal. Chim. Acta, 13, 154, 1955
6. *P. Job*, A Chim. (France) 9, 113, 1928.

**Combinații complexe de $AuBr_4^-$ cu verde de malachit substituit**

Se prezintă rezultatele cercetării compușilor formați între cationii coloranților *orto, meta*, și *para* verde nitral cu anionul $[AuBr_4]^-$, combinații extrase în solvenți organici.

La acidități moderate ale fazei apoase, extractibilitatea aurului în benzen este de 90% cu un raport de distribuție aur/reactiv de 11,0—11,92. Legea Lambert-Beer se aplică între limitele 0,5—3,2 $\mu g\ Au.ml^{-1}$ cu $\varepsilon = 60.000—100.000$, iar constanta de instabilitate $2{,}3 \cdot 10^{-6} < K_i < 8.10^{-7}$.

C.Z.: 661.63:66.068.

# TEHNOLOGIE PENTRU PURIFICAREA ACIDULUI ORTOFOSFORIC

MARIA NEGOIU, V. ȘERBAN, ILEANA ȘERBAN, D. NEGOIU *

În lucrare se studiază purificarea acidului ortofosforic tehnic prin precipitarea sa din soluțiile impure cu uree. Se prezintă procesul tehnologic respectiv, insistîndu-se asupra factorilor care îl influențează. Controlul analitic al produsului indică obținerea unui acid ortofosforic pentru analiză.

## Introducere

Acidul fosforic folosit în alimentație și în scopuri chimice trebuie purificat [1, 2]. Procedeul și numărul etapelor de purificare depind de metoda folosită la prepararea acidului și de întrebuințarea finală a produșilor.

Procedeele de purificare cel mai frecvent întîlnite în cazul acidului fosforic sînt următoarele: procedee fizice și chimice, procedee de extracție cu solvenți organici [3, 4] și procedee de purificare prin schimb ionic.

Purificarea acidului fosforic pe cale chimică constă în tratarea soluțiilor impure cu anumiți reactivi chimici, care determină reacții între aceștia și impuritățile conținute în acid. După tipul reacțiilor care au loc există procedee de neutralizare [5], reducere, oxidare, complexare. Au fost folosite procedee de distilare [6], electrochimice și altele.

În prezenta lucrare ne-am propus purificarea acidului fosforic prin complexare. Metodele de purificare prin complexare au la bază fie reacția dintre acidul fosforic și agentul de complexare cu obținerea unui aduct, fie reacția unei impurități conținută de acid cu agentul de complexare.

Acidul fosforic obținut pe cale umedă poate fi purificat prin tratare cu uree în două etape, fiecare etapă conducînd la formarea unui aduct.

În prima etapă, acidul ortofosforic reacționează cu ureea precipitînd fosfatul de uree (aduct) care se separă de soluția care conține impuritățile, prin filtrare [7]:

$$CO(NH_2)_2 + H_3PO_4 = H_3PO_4 \cdot CO(NH_2)_2$$

Fosfatul de uree după separarea din soluția mumă nu mai conține impuritățile acidului fosforic inițial ($SO_4^{2-}$, $Cl^-$, $Fe^{2+}$, $Al^{3+}$ etc.).

În a doua etapă fosfatul de uree se tratează cu acid azotic conform reacției:

$$H_3PO_4 \cdot CO(NH_2)_2 + HNO_3 = CO(NH_2)_2 \cdot HNO_3 + H_3PO_4$$

* Șef lucrări dr.; Șef lucrări dr.; Șef lucrări dr.; Prof. dr. Catedra chimie și tehnologie anorganică.

Azotatul de uree este o substanță solidă, cristalină, albă, greu solubilă care se poate separa prin filtrare. Rezultă o soluție de acid fosforic purificat.

## Rezultate și discuții

Se cunoaște faptul că acidul fosforic obținut din roci fosfatice prin procedeul cu acid sulfuric (procedeul umed) conține numeroase impurități anionice ($SO_4^{2-}$, $F^-$, $Cl^-$, $NO_3^-$), cationice (Ca, Mg, Fe, Al, As, Pb, Cu) și acid silicic în stare coloidă. În prezenta lucrare au fost utilizate două sorturi de acid fosforic brut. Principalele impurități conținute în aceste sorturi de acid fosforic brut sînt date în tabelul 1.

*Tabelul 1*

**Analiza acidului fosforic brut (%)**

| $H_3PO_4$ brut / Impurități | $H_3PO_4$ (I) | $H_3PO_4$ (II) |
|---|---|---|
| Conținut | 28,81 | 22,6 |
| Densitate | 1,188 | 1,176 |
| $Cl^-$ | 0,023 | 0,050 |
| $SO_4^{2-}$ | 4,58 | 1,20 |
| $NO^{3-}$ | 0,015 | 0,0005 |
| Fe | 0,40 | 0,308 |
| Al | 0,50 | 0,45 |
| Na | 0,125 | 0,10 |
| K | 0,0149 | 0,015 |
| Pb | 0,072 | 0,07 |
| Cu | 0,088 | 0,01 |
| Zn | 0,0388 | 0,015 |
| Ni | 0,0948 | 0,008 |
| Co | 0,0019 | 0,003 |
| Cd | 0,0007 | 0,0007 |
| Ca | — | 0,60 |
| Cr | — | 0,001 |
| Mn | — | 0,026 |

Tinînd seamă de prevederile E. Merck pentru un acid ortofosforic „pro analysi", unele dintre impurități sînt de circa 100 de ori mai mari în acidul impur.

Procedeul folosit de noi, bazat pe formarea unui aduct al acidului ortofosforic cu ureea constă din două etape principale. Prima etapă se referă la tratarea acidului fosforic brut cu uree, precipitarea fosfatului de uree și separarea aductului respectiv $CO(NH_2)_2 \cdot H_3PO_4$ din soluția mumă. Etapa a doua constă în tratarea aductului acidului fosforic cu acid azotic, precipitarea unui aduct al acidului azotic cu uree $CO(NH_2)_2 \cdot HNO_3$ și separarea de acidul fosforic pus în libertate în urma reacției respective. Aductul acidului azotic cu uree este mult mai greu solubil decît cel al acidului ortofosforic [8].

Etapele procedeului tehnologic de purificare a acidului fosforic sînt prezentate în figura 1. Reacția acidului ortofosforic cu uree fiind exotermă, pentru mărirea randamentului este necesară micșorarea solubilității aductului format prin menținerea temperaturii de reacție între 15—20°C. Spălarea se execută în scopul unei purificări avansate. Se obișnuiește ca soluția de spălare să fie formată dintr-un amestec de $CO(NH_2)_2 \cdot H_3PO_4$ obținut într-o etapă anterioară cu apă în raport 8 : 1, pentru micșorarea solubilității.

Concentrarea acidului fosforic obținut depinde de concentrația dorită la livrare. O tentă verzuie a acidului ortofosforic obținut, dispare la concentrare, care de obicei îndepărtează urmele de uree. Concentrarea se face pînă cînd temperatura devine circa 130°C. Excesul de acid azotic dispare la concentrare la o temperatură de peste 120°C.

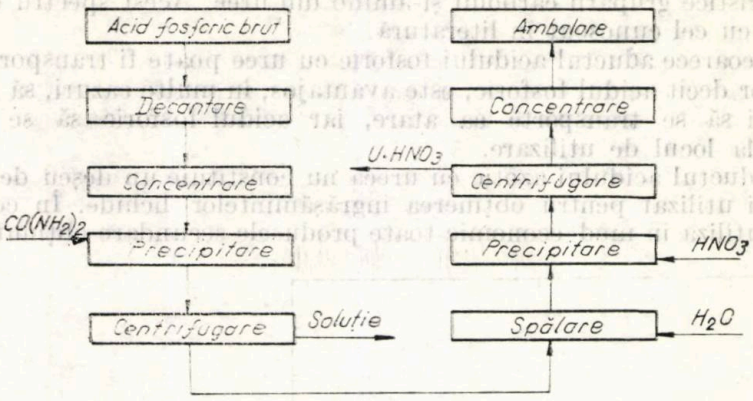



Fig. 1. — Proces tehnologié de purificare a acidului ortofosforic

Eficiența purificării acidului ortofosforic prin acest procedeu se poate observa din tabelul 2. Se poate trage concluzia că toate elementele și anionii au valori egale sau mai mici decît prevăd normele Merck maxime, cu excepția ionului $NO_3^-$ care se găsește într-o concentrație puțin mai mare.

O atenție specială a fost acordată arsenului, care a fost determinat prin metoda prevăzută în Standards Merck. Arsenul s-a găsit în proporție de 0,00014% față de 0,0001% prevăzut pentru produsul Merck.

Puritatea aducților acidului fosforic și acidului azotic a fost verificată și prin determinarea spectrelor de absorbție în IR. În figura 2, care reprezintă spectrul de absorbție al $CO(NH_2)_2 \cdot H_3PO_4$, se observă o bandă de absorbție între 1030—1090 $cm^{-1}$ și alta mai slabă plasată între 900—1000 $cm^{-1}$, ambele caracteristice ionului fosfat. De asemenea, la 1660 $cm^{-1}$ apare o bandă caracteristică grupării carbonil prezentă în aductul respectiv. Pentru gruparea amino apar două benzi, una la 3300—3500$cm^{-1}$, de intensitate medie, datorată vibrației de valență $\nu_{NH_2}$ și alta intensă la 1590—1650 $cm^{-1}$ datorată vibrației de deformație $\delta_{NH_2}$. Menționăm că acest spectru nu este cunoscut în literatură.

*Tabelul 2*

**Analiza acidului ortofosforic purificat (%)**

| Impurități | $H_3PO_4$(I) | $H_3PO_4$(II) |
|---|---|---|
| Conținut | 80,30 | 63,1 |
| $Cl^-$ | 0,0022 | 0,0092 |
| $SO_4^{2-}$ | 0,005 | 0,005 |
| $NO_2^-$ | 0,0005 | 0,0025 |
| Fe | 0,04 | 0,0035 |
| Al | 0,05 | 0,010 |
| Na | 0,04 | 0,025 |
| K | 0,001 | 0,003 |
| Pb | 0,001 | 0,001 |
| Cu | 0,0002 | 0,0003 |
| Zn | 0,001 | 0,001 |
| Ni | 0,0018 | 0,0005 |
| Co | 0,0004 | 0,0003 |
| Cd | 0,0002 | 0,0002 |
| Ca | — | 0,03 |
| Cr | — | — |
| Mn | — | — |

Spectrul de absorbție al aductului cu acid azotic se observă în figura 3. Benzile de absorbție de la 1340—1410 $cm^{-1}$ și 800—860 $cm^{-1}$ sînt caracteristice ionului azotat. Se constată aceleași benzi, ca mai sus,

caracteristice grupării carbonil și amino din uree. Acest spectru concordă perfect cu cel cunoscut în literatură.

Deoarece aductul acidului fosforic cu uree poate fi transportat mult mai ușor decît acidul fosforic, este avantajos, în multe cazuri, să se depoziteze și să se transporte ca atare, iar acidul fosforic să se prepare numai la locul de utilizare.

Aductul acidului azotic cu ureea nu constituie un deșeu deoarece el poate fi utilizat pentru obținerea îngrășămintelor lichide. În consecință se pot utiliza în mod economic toate produsele secundare obținute.

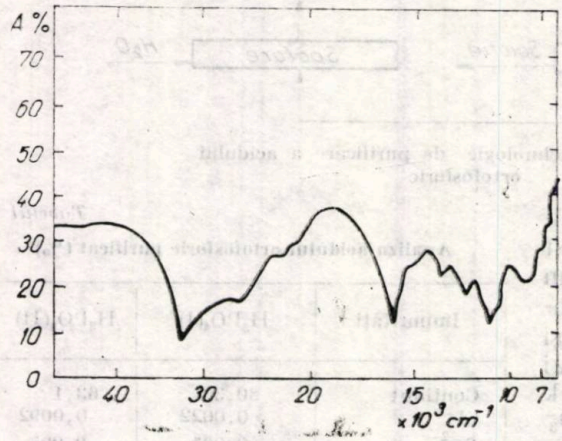



Fig. 2. — Spectrul I.R. al compusului $CO(NH_2)_2 \cdot H_3PO_4$

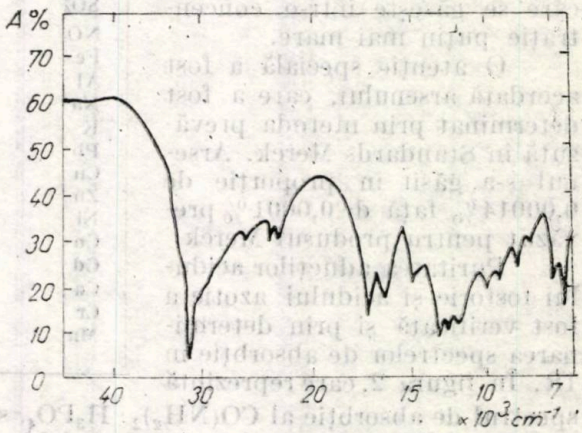



Fig. 3. — Spectrul de absorbție în I.R. al compusului $CO(NH_2)_2 \cdot HNO_3$

## Partea experimentală

Acidul fosforic a fost determinat volumetric prin titrare cu hidroxid de sodiu în prezența timolftaleinei. Rezultatele au fost comparate cu cele obținute prin determinarea gravimetrică a ionului fosfat ca fosfomolibdat de amoniu [9]. Ionul clor s-a determinat gravimetric ca AgCl sau prin comparare cu etaloane. Ionul sulfat s-a determinat ca sulfat de bariu, iar ionul azotat prin comparare cu etaloane. Dintre cationi numai fierul și aluminiul au fost determinate prin precipitare cu hidroxid de amoniu. Restul cationilor au fost determinați prin absorbție atomică.

## BIBLIOGRAFIE

1. *W. L. Hill*, Ind. Eng. Chem., 24, 1064 (1932)
2. *J. T. Meckstroth*, Chem. And. Met. Eng., 77—79 (1932)
3. U.S. Pat. 3.318.661 C.L. 23—165
4. Fr. Pat. 1.435.877 C.L. CO 1b
5. *H. J. Braun*, Metaleborse 19, 1912 (3), (1929)
6. U.S. Pat. 2.415.797 (1942/47)
7. *W. H. Ross, A. R. Merz*, „Fixed Nitrogen" New York Chemical Catalog Co., Inc. 1932
8. U.S. — P.S. 1.149.924 (1946)
9. *G. Macarovici*, „Analiza chimică cantitativă anorganică" Ed. Acad. RSR (1979)

**Technology for Ortophosphoric Acid Purification**

**The purification of the ortophosphoric acid obtained from phosphatic rocks with sulphuric acid by its precipitation out of impure solutions with urea, is studied. The technologic process is also presented.**
**The quality of the obtained phosphoric acid is analytically controlled and by I.R. spectra and is found to be one of the best.**

C.Z: 541.12/.13:547.9

# RADIOTERMOLUMINESCENȚA UNOR COMPUȘI ORGANICI

I. MIHALCEA, J. PĂUN, S. JIPA, DIANA ILIE *

S-au studiat caracteristicile de radiotermoluminescență la un număr de 42 substanțe organice, punîndu-se un accent mai mare pe benzofenonă și derivații săi. Cetonele aromatice dau curbe de strălucire cu mai multe maxime în comparație cu cetonele alifatice. Gruparea metil din molecula cetonelor aromatice are ca efect micșorarea intensității maximului principal al curbei RTL. S-a calculat energia de activare a proceselor de recombinare radiativă a purtătorilor de sarcină corespunzătoare maximului principal al benzofenonei și derivaților acesteia și s-au găsit valori cuprinse între 0,2 și 0,4 eV. S-a observat de asemenea că maximele de la temperaturi joase au energii de activare mai mici.

## Introducere

Studiile de radiotermoluminescență (RTL) au cunoscut în ultimii ani o largă dezvoltare îndeosebi în domeniul compușilor anorganici și în cel al compușilor macromoleculari. Dacă la prima categorie de compuși metoda RTL și-a găsit o importantă aplicație în dozimetria radiațiilor ionizante [1, 2], în cazul polimerilor ea s-a constituit ca o tehnică valoroasă de cercetare a relaxării moleculare [3, 4], cristalinității [5, 6] omogenității amestecurilor de polimeri [7, 8], grefării [9], reticulării [10, 11], precum și în studiul difuziei și capturării sarcinii în polimeri [12—17].

Radiotermoluminescența compușilor organici simpli a fost mai puțin cercetată, fapt ce a determinat abordarea prezentei lucrări. Un prim obiectiv al acestui studiu l-a constituit înregistrarea comparativă a radiotermoluminescenței unui număr de 42 de compuși organici din clase diferite. Un alt obiectiv a fost studiul sistematic al unor cetone alifatice și aromatice, cu accentul pe benzofenonă și unii derivați ai acesteia.

## Tehnica experimentală

Substanțele folosite în acest studiu au fost de puritate analitică.

Iradierile s-au efectuat la o sursă de $^{60}Co$ cu activitatea de 120 Ci la doze de expunere de $1{,}1 \times 10^4$R.

Pentru înregistrarea semnalului de R.T.L. s-a utilizat un criostat de construcție simplă, cuplat cu un tub fotomultiplicator tip EMI—9558 QA și un înregistrator X—Y ORION-EMG tip NE—230.

* Șef lucr. dr.; Conf. dr., Catedra de chimie fizică și tehnologie electrochimică; Cercet. pr. dr.; Chimist, ICPE București

Variația temperaturii a fost urmărită cu ajutorul unui termocuplu fier-constantan la viteza de încălzire de 5°/min.

Măsurarea dozelor de expunere a probelor s-a efectuat cu ajutorul unui dozimetru RTL pe bază de $MgF_2 : Mn$ [18].

Absorbția optică a probelor de benzofenonă iradiate s-a înregistrat prin tehnica reflexiei difuze, folosind în acest scop spectrofotometrul PYE UNICAM SP-1800.

## Rezultate și discuții

În tabelul 1 se prezintă caracteristicile de RTL ale substanțelor luate în studiu, cu excepția cetonelor, iar în figura 1 este reprezentată frecvența maximelor curbelor de RTL pentru toate substanțele cercetate.

*Tabelul 1*

**Caracteristicile de RTL ale unor substanțe organice**

| Substanța | Nr. de maxime RTL | Maximul proeminent | |
|---|---|---|---|
| | | Temperatura (°K) | Intensitatea (unit. rel) |
| i-octan | 4 | 118 | 60 |
| cloroform | 0 | — | — |
| iodoform | 0 | — | — |
| tetraclorură de carbon | 4 | 178 | 15 |
| clorură de metilen | 2 | 130 | 3 |
| tricloretan | 2 | 125 | 2 |
| tetracloretilenă | 0 | — | — |
| n-butanol | 0 | — | — |
| i-butanol | 0 | — | — |
| toluen (amorf) | 1 | 123 | $1,92 \times 10^4$ |
| toluen (cristalin) | 3 | 129 | $1,72 \times 10^4$ |
| o-xilen | 1 | 132 | $5,15 \times 10^3$ |
| p-xilen | 3 | 113 | $1,47 \times 10^4$ |
| nitrobenzen | 0 | — | — |
| meta-di-n-propilbenzen | 1 | 124 | 27 |
| p-diclorbenzen | 4 | 130 | $1,09 \times 10^3$ |
| m-nitrofenol | 0 | — | — |
| benzoat de metil (amorf) | 4 | 124 | $2,04 \times 10^4$ |
| benzoat de metil (cristalin) | 8 | 165 | $3,90 \times 10^3$ |
| difenilamină | 7 | 138 | 119 |
| difeniltiouree | 2 | 130 | 16 |
| difenilcarbazidă | 3 | 120 | 174 |
| α-metilnaftalină | 2 | 113 | 69 |
| β-naftilamină | 1 | 145 | 21 |
| antracen | 3 | 125 | 194 |
| fenantren | 3 | 157 | 119 |
| p-nitrotiobenz(2,6-dimetil) morfolidă | 3 | 119 | 16 |
| o-metoxitiobenzmorfolidă | 6 | 119 | 13 |
| o-metoxitiobenzpiperididă | 6 | 114 | 30 |
| tiobenz(3,5-dimetil)morfolidă | 4 | 114 | 46 |
| tiobenz(2,6,dimetil)piperazididă | 3 | 116 | 34 |
| o-hidroxi(2,6 dimetil)piperazididă | 3 | 118 | 51 |
| p-metoxitiobenz(2,6 dimetil)morfolidă * | 6 | 110 | 103 |

* Sintetizată prima dată de F. Cornea și C. Cercasov.

Din aceste date rezultă că hidrocarburile aromatice mononucleare cît și derivații acestora, cu excepția meta-di-n-propilbenzenului prezintă semnale de RTL de $10^1-10^2$ ori mai mari decît semnalele înregistrate la hidrocarburile aromatice polinucleare și de $10^3-10^4$ ori mai mari decît cele obținute în cazul hidrocarburilor alifatice și al derivaților acestora.

Aceasta ar putea sugera ideea că prezența nucleului benzenic în structura compusului organic favorizează fie o capturare mai eficientă a sarcinii, fie o recombinare mai eficientă.

La unii compuși, cum sînt toluenul și benzoatul de metil, s-a constatat că numărul de maxime ale curbei de strălucire variază cu viteza de înghețare a probei. La viteze mici de înghețare se obțin forme cu zone ridicate de cristalinitate iar curbele de strălucire au mai multe maxime. Această constatare concordă cu datele raportate de diferiți autori [19, 20] asupra altor compuși. Din acest motiv, statistici de tipul celei prezentate în figura 1 trebuie să aibă, în general, la bază date provenite fie numai de la compuși aflați în mod normal în stare solidă, fie de la compuși lichizi care la înghețare conduc la forme predominant cristaline sau predominant amorfe.

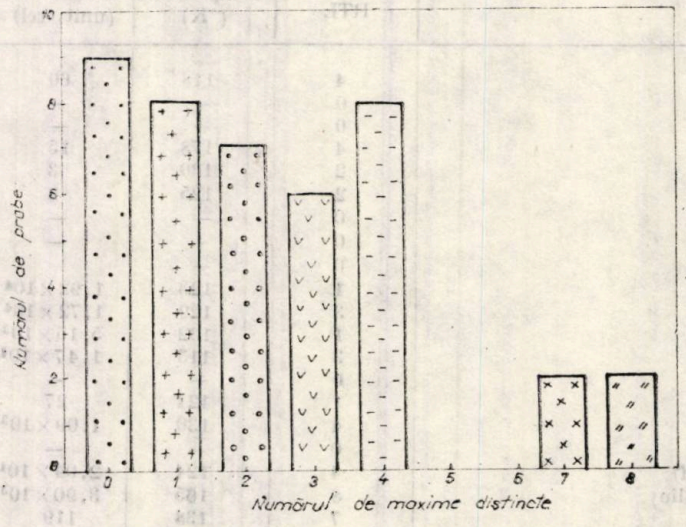



Fig. 1.—Frecvența maximelor curbelor de RTL la unele substanțe organice

În tabelul 2 se prezintă distribuția maximelor de strălucire pe diferite intervale de temperatură, convențional alese, pentru toate substanțele studiate.

Din analiza acestor date reiese pe de o parte faptul că majoritatea maximelor (85%) apar pînă la temperatura de 180°K, iar pe de altă parte faptul că 80% din maximele cu intensitate mare apar pînă la 140°K, lucru observat și în cazul altor substanțe [21].

Se poate afirma că în general există o tendință de scădere a eficacității emisiei de RTL cu creșterea temperaturii.

Tabelul 3 prezintă temperaturile și intensitățile maximelor de strălucire ale cetonelor studiate.

*Tabelul 2*

**Distribuția maximelor de strălucire pe intervale de temperatură**

| Intervalul de temperatură (°K) | Număr de maxime | Număr de maxime principale (proeminente) |
|---|---|---|
| 77—120 | 40 | 19 |
| 120—140 | 33 | 14 |
| 140—160 | 22 | 2 |
| 160—180 | 18 | 3 |
| 180—200 | 8 | 0 |
| peste 200 | 12 | 0 |

Se constată că cetonele aromatice prezintă un număr mai mare de maxime de strălucire în comparație cu cele alifatice.

Benzofenona și derivații săi prezintă curbe de strălucire în linii mari asemănătoare (cu excepția acidului p-benzoil-benzoic), caracterizate prin existența unui maxim proeminent la temperatură joasă (105°—118°K). Intensitatea maximului proeminent scade odată cu introducerea grupărilor metil în moleculă (fig. 2).

Aceasta s-ar putea datora unui efect de compensare a polarității grupării carbonilice prin efect de hiperconjugare cu grupările metil. Este cunoscut faptul că gruparea carbonil joacă rolul unui centru de recombinare radiativă și deci, un asemenea efect electromer ar putea avea drept consecință scăderea intensității maximului proeminent de strălucire.

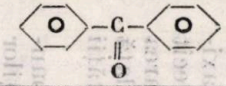
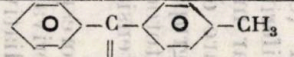
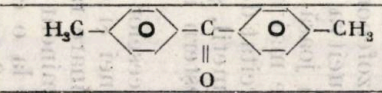
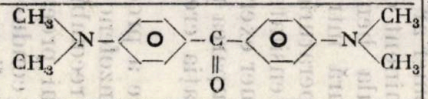
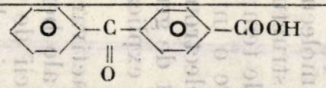
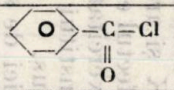
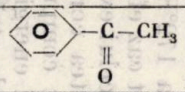
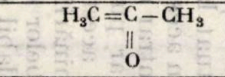
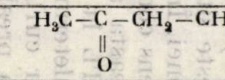
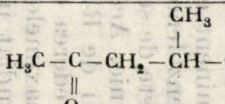
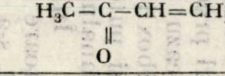
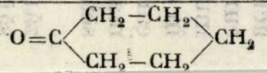
Introducerea grupării carboxil în molecula benzofenonei (cazul acidului p-benzoil-benzoic) conduce la o structură întrucîtva diferită a curbei de strălucire; se menține maximul de temperatură joasă dar maximul proeminent este situat la 172°K și are o intensitate mai mare decît în cazul benzofenonei. În acest caz efectul electromer exercitat de gruparea carboxil este de sens contrar celui exercitat de gruparea metil, și totodată mai puternic. Aceasta ar putea constitui explicația creșterii intensității semnalului de RTL la acest compus.

În vederea determinării energiei de activare a proceselor corespunzătoare maximelor curbelor de strălucire ale benzofenonei și derivaților săi, s-a studiat în prealabil ordinul cineticii de recombinare radiativă a purtătorilor de sarcină corespunzători maximului proeminent al benzofenonei. Aplicarea metodei albirii optice [22] a condus la o cinetică de recombinare monomoleculară așa cum rezultă din figura 3.

Folosind metodele Urbach [23] și Randall-Wilkins [24] s-au obținut valorile energiilor de activare pentru benzofenonă și derivații săi, prezentate în tabelul 4.

Se constată în general valori mici ale energiilor de activare (0,2—0,4 eV), precum și faptul că maximele de strălucire situate la temperaturi mai joase au energii de activare mai mici.

**Caracteristicile RTL ale unor cetone alifatice și aromatice** *Tabelul 3*

| Denumirea cetonei | Formula | Temperatura maximelor de strălucire (°K) | | | | | | | | Intensitatea maximului principal (unit. rel.) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | I | II | III | IV | V | VI | VII | VIII | |
| Benzofenonă |  | 111* | 127 | 134 | 144 | 158 | 172 | 206 | — | 188 |
| p-metil-benzofenona |  | 105* | 115 | 135 | 173 | — | — | — | — | 13,33 |
| Dimetilbenzofenona |  | 103 | 109* | 120 | 128 | 135 | 184 | 200 | 212 | 2,66 |
| Tetrametil diaminobenzofenonă |  | 107 | 118* | 142 | — | — | — | — | — | 1 |
| Acidul benzoil benzoic |  | 110 | 172* | 222 | — | — | — | — | — | 353,33 |
| Clorura de benzoil |  | 114* | 128 | 170 | 195 | — | — | — | — | 576 |
| Acetofenona |  | 125* | 135 | 172 | 210 | — | — | — | — | 651,2 |
| Acetona |  | 127* | 147 | — | — | — | — | — | — | 24.000 |
| Metil-etil cetona |  | 123* | 140 | 168 | — | — | — | — | — | 42,26 |
| Metil-izobutil cetonă |  | 119* | 140 | — | — | — | — | — | — | 6,53 |
| Metil-vinil cetona |  | 115* | — | — | — | — | — | — | — | 6,66 |
| Ciclohexanonă |  | 113 | 146 | 169* | — | — | — | — | — | 6,40 |

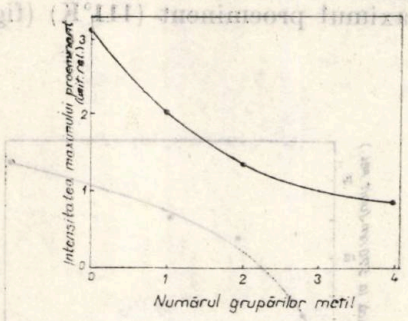



Fig. 2. — Influența introducerii grupărilor metil în molecula benzofenonei asupra intensității maximului principal al curbei de strălucire.

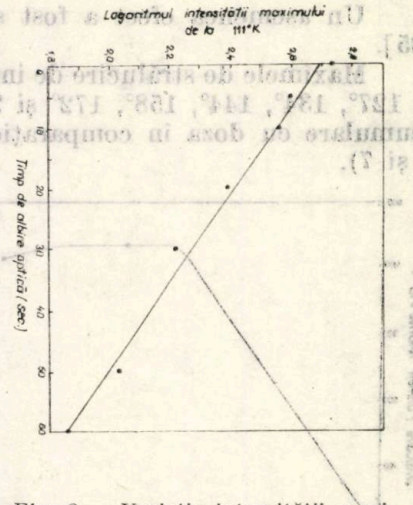



Fig. 3. — Variația intensității maximului de la 111°K cu timpul de albire optică.

*Tabelul 4*

**Energiile de activare ale proceselor corespunzătoare maximelor de RTL ale benzofenonei și derivaților săi**

| Compusul | Energia de activare corespunzătoare maximului de RTL (eV) | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | I | II | III | IV | V | VI | VII | VIII |
| Benzofenona | 0,230 | 0,263 | 0,278 | 0,298 | 0,328 | 0,357 | 0,427 | — |
| p-metilbenzofenona | 0,217 | 0,238 | 0,280 | 0,359 | — | — | — | — |
| Dimetilbenzofenona | 0,213 | 0,224 | 0,249 | 0,265 | 0,280 | 0,381 | 0,415 | 0,440 |
| Tetra metildiamino benzofenona | 0,222 | 0,244 | 0,294 | — | — | — | — | — |
| Aidul p-benzoil-benzoic | 0,228 | 0,358 | 0,460 | — | — | — | — | — |

Studiul acumulării semnalului de RTL corespunzător maximului proeminent al benzofenonei (111°K) cu doză de expunere a condus la curba prezentată în figura 4.

Se observă o variație tristadială a intensității acestui maxim cu doza de expunere. În primul stadiu, corespunzător domeniului de doze de expunere 3—40 KR semnalul de RTL crește linear cu doza de expunere. În cel de-al doilea stadiu (40—70KR) intensitatea semnalului de RTL este independentă de doză, indicînd un efect de saturare. În cel de-al treilea stadiu (peste 70 KR) intensitatea de RTL scade cu doza sugerînd începerea unui proces de degradare a cristalului de benzofenonă. Acest proces poate fi corelat cu formarea unor centri de culoare (roșii) în cristalul de benzofenonă, evidențiați prin tehnica reflexiei difuziei (fig. 5).

Un asemenea efect a fost semnalat și la 4,4'-dimetil benzofenonă [25].

Maximele de strălucire de intensitate redusă ale benzofenonei situate la 127°, 134°, 144°, 158°, 172° și 206°K prezintă caracteristici diferite de acumulare cu doza în comparație cu maximul proeminent (111°K) (fig. 6 și 7).

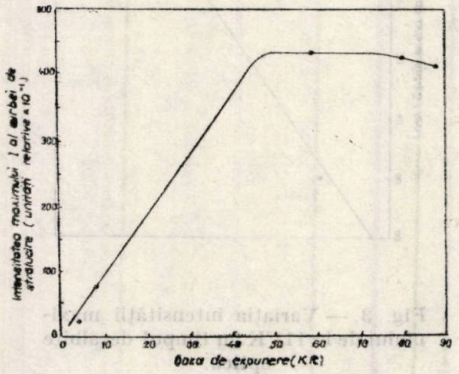



Fig. 4. — Acumularea semnalului de RTL corespunzător maximului proeminent al benzofenonei (111°K) cu doza de expunere

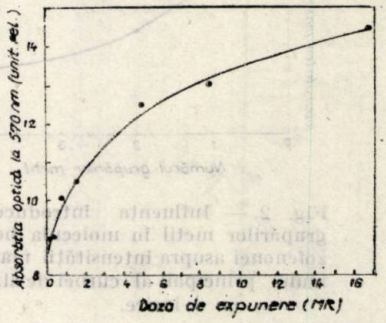



Fig. 5. — Variația absorbției optice la 570 nm a benzofenonei cu doza de expunere.

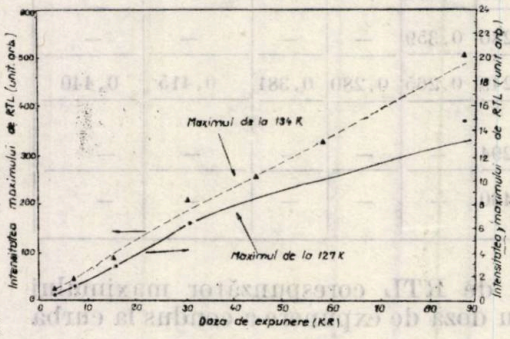



Fig. 6. — Variația intensității maximelor de RTL la 127° și 134°K ale benzofenonei cu doza de expunere.

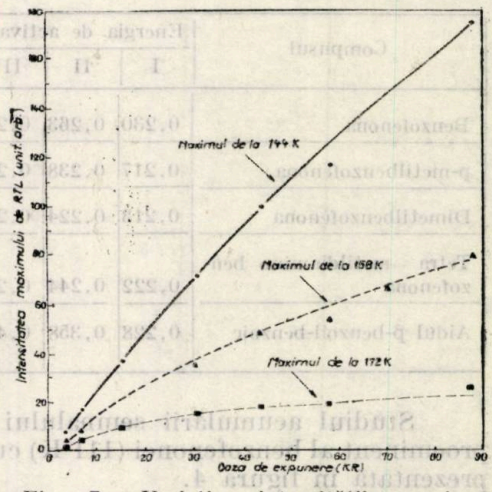



Fig. 7. — Variația intensității maximelor de RTL de la 144°, 158° și 172°K ale benzofenonei cu doza de expunere.

Acest fapt lasă să se întrevadă natura diferită a entităților responsabile pentru capturarea și recombinarea purtătorilor de sarcină corespunzători maximelor de strălucire situate între 127°K și 206°K, față de acelea implicate în apariția maximului proeminent. La o concluzie asemănătoare s-a ajuns și din studiul variației maximelor de strălucire ale benzofenonei cu doza de preiradiere (fig. 8).

Așa cum rezultă din această figură maximul proeminent scade puternic cu doza de preiradiere în timp ce de exemplu, maximul de la 134°K rămîne aproximativ constant în intervalul de doze 0—18 MR.

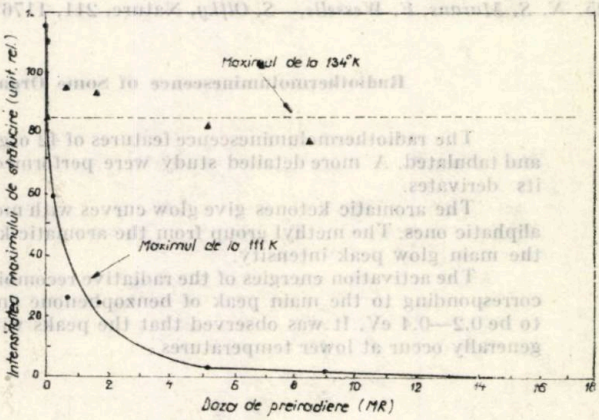



Fig. 8. — Modificarea intensității maximelor de RTL de la 111°K și 134°K ale benzofenonei cu doza de preiradiere.

Aceasta demonstrează existența a cel puțin două tipuri de capcane de electroni. Pentru elucidarea mecanismului emisiei de RTL este necesar însă un studiu atît de RTL cît și de RES al benzofenonei și derivaților ei în stare pură și în soluții.

## BIBLIOGRAFIE

1. *J. R. Cameron, G. N. Kenney, N. Suntharalingam*, Thermoluninescent Dosimetry Univ., Wisc. Press., Medison, Milwaukee, London, 1968
2. *K. K. Svartz, Z. A. Grant, T. K. Mejs, M. M. Grube*, Termoluminsțentnaia Dozimetria, Zinatne, Riga - 1968
3. *V. G. Nikolski, E. P. Danilov, N. A. Mironoi, A. Karpov*, Visokomolek. Soedin., A 12, 1288 (1970)
4. *V. A. Tochin, D. A. Sapojnikov, V. G. Nikolski*, Visokomolek. Soedin., B 12, 609 (1970)
5. *R. H. Partridge, A. Charlesby*, J. Polym. Sci. B1, 439 (1963)
6. *G. Nikolski, L. Yu. Zlatkevici, M. B. Konstantinopolskaia, L. A. Ozințeva, V. A. Sokolski*, J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed. 12, 1267 (1974)
7. *V. G. Nikolski, V. G. Raevski* , Visokomolek. Soedin., A9, 2275 (1967)
8. *V. G. Nikolski, L. Yu. Zlatkevici, V. A. Krol, G—N. Petrov*, Visokomolek. Soenin. B10, 691 (1968)
9. *V. G. Nikolski*, Soviet. Sci. Rev. 7, 77 (1972)
10. *V. G. Nikolski, L. Yu. Zlatkveici, V. A. Borisov, M. Ya. Kaplunov*, J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed., 12, 1259 (1974)
11. *I. Mihalcea, S Jipa*, Radiochem. Radioanal. Letters 43, 19 (1980)
12. *A. Charlesby, R. H. Partridge*, Proc. Roy. Soc. A271, 170 (1960)
13. *I. Boustead, A. Charlesby*, Proc. Roy. Soc. A316, 291 (1970)
14. *L. F. Pender, R. Y. Fleming*, J. Phys. C. 10, 1571 (1977)
15. *E. Radhakrishna, M. R. K. Murthy*, J. Polym. Sci. 15, 987 (1977)
16. *A. Linkens, J. Vanderschueren*, J. Polym. Sci., 15, 41 (1977)
17. *M. R. Padhye, P. S. Tamhane*, Angew Makrom. Chem. 67, 79 (1978)
18. *J. Păun, S. Jipa*, Radiochem. Radioanal. Lett. 24, 263 (1976)
19. *W. Roszak J. Kroh, Nucleonika* 18, 165 (1973)

20. *J. Kroh, A. Plonka*, Bull. Acad. Pol. Sci. Ser. Sci. Chim. 25, 301 (1977)
21. *A. W. Butterfiled, L. G. Ericson*, Mol. Cryst Liq. Cryst. 12, 121 (1971)
22. *J. Kroh, J. Mayer*, Int. J. Radiat. Phys. Chem., 6, 423 (1974)
23. *F. Urbach*, Wiener Ber. 139 II a, 353 (1930)
24. *J. T. Randall, M. H. F. Wilkins*, Proc. Roy. Soc. A, 184, 366 (1945)
25. *N. S. Marans, F. Wessells, S. Olfky*, Nature, 211, 1176 (1966)

**Radiothermoluminescence of Some Organic Compounds**

The radiothermoluminescence features of 42 organic substances were studied and tabulated. A more detailed study were performed on the benzophenone and its derivates.

The aromatic ketones give glow curves with more peaks in comparison with aliphatic ones. The methyl group from the aromatic ketone molecules reduces the the main glow peak intensity.

The activation energies of the radiative recombination of the charge carriers corresponding to the main peak of benzophenone and its derivated were found to be 0.2—0.4 eV. It was observed that the peaks with lower activation energies generally occur at lower temperatures.

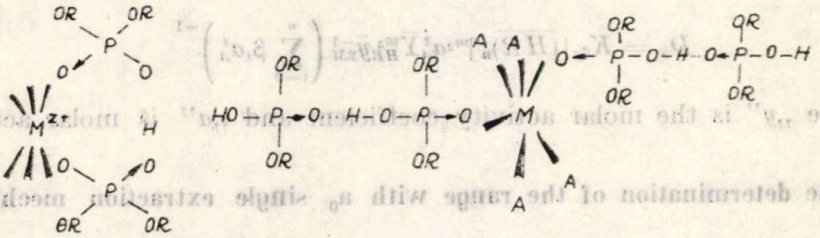
C.Z.U. 66.061.51 :547.341

# THE STUDY OF THE METAL COMPLEXES EXTRACTION BY THE MONOBASIC ORGANIC PHOSPHOROUS ACIDS

C. M. VLĂDULESCU, IRINA CONSTANTINESCU, I. CONSTANTINESCU *

In the present paper, the authors study the metals extraction from aqueous solutions by monobasic organo-phosphoric acids and propose an equation to determine the parameter $m$ by the study of the variation of the known parameters D and $C^{\circ}(HR)_n$.

The monobasic organic phosphorous acids are usual reagents, the most common is di(2-ethylhexyl) phosphoric acid. They are used in the liquid-liquid extraction in the hydrometallurgy and in the processing and reprocessing of the nuclear fuels. These reagents are dimeric in the pure state and in the non polar diluents [1, 2]. The metal complexes are extracted by the compound formation at low acidity and by the solvation at high acidity [3]. The extractants are dimeric at the low metall load and bond the metal complexes as a dimer, but may become monomeric at the high metal load and bond the metal in the monomeric form [3].



a. The extractant bonds the metal $M^{z+}$ in the dimeric form (by the compound formation mechanism)

h. The extractant bonds the metal in the dimeric form (by the solvation mechanism) A= anion.

The general distribution equations are for the compound formation (1) and for the solvation (2):

$$M^{z+} + m_1(\overline{HR})_n = \overline{MR_z(HR)}_{m_1 n-z} + ZH^+ ; \; K_{ec} \quad (1)$$

$$M^{z+} + Z^{A-} + m_2(\overline{HR})_n = \overline{MA_Z(HR)}_{m_2 n} + ZH^+ ; \; K_{es} \quad (2)$$

where $K_e$ is the equilibrium constant, $HR$ is the extractant, and $n = 2$ at the low ratio of the molar concentrations of the bonded and free extrac-

* Mast. eng., ICECHIM—IAMN; Lecturer; Prof. mast. eng., Chair of inorganic chemistry.

tant and $n = 1$ at the high ratio. The extractant may be dimeric in the free state and monomeric in the organic complex at the intermediate ratio of the concentrations of the free and bonded extractant. The values of the $m$ parameter must satisfy the coordination and charge requirements of the metal and vary by the change of the load of the extractant. It is possible at high load the values of $m$ parameter don't satisfy the coordination requirements and the extractability of the metal decreases. It no aggregation and dissociation take place in the organic phase the distribution coefficient for the extracted metal is :

$$D = \frac{[\overline{MR_2(HR)_{m_1 n} - z}]}{C_M} \tag{3}$$

where $C_M$ is the total metal concentration in the aqueous phase. The $C_M$ values is given by :

$$C_M = [M] \sum_{i=0}^{n} \beta_i [A]^i \tag{4}$$

$\beta_i$ is the equilibrium constant of the reaction :

$$M + iA = MA_i ; \tag{5}$$

The equations of the distribution coefficient accounting eq. (1) and eq (2) are :

$$D_C = K_{e_C}[(\overline{HR})_n]^{m_1} a_{H^+}^{-z} + \bar{y}_{HR}^{m_1} \bar{y}_{1M}^{-1} \left( \sum_{i=0}^{n} \beta_i a_A^i \right)^{-1} \tag{6}$$

$$D_S = K_{e_S}[(\overline{HR})_n]^{m_2} a_A^z \bar{Y}_{HR}^{m_2} \bar{y}_{2M}^{-1} \left( \sum_{i=0}^{n} \beta_i a_A^i \right)^{-1} \tag{7}$$

where „$y$" is the molar activity coefficient and „$a$" is molar activity.

**The determination of the range with $a_0$ single extraction mechanism**

If is possible at the intermediate acidity that both extraction mechanisms coexist. In this case $D = D_e + D_S$ :

$$D = [(\overline{HR})_n]^m \bar{y}_M^{-1} \bar{y}_{HR}^m \left( \sum_{i=0}^{n} \beta_i a_A^i \right)^{-1} a^z K_{es} \left( 1 + \frac{K_{es}}{K_{es}} a^{-2z} \right) \tag{8}$$

assuming that $\bar{y}_{1M} \simeq \bar{y}_{2M} \cdot a_{\pm H^+} = a_{\pm A^-}$ and $m_1 = m_2$. The equality $m_1 = m_2$ is common in the many extraction systems ($UO_2R_2 \cdot 2\ HR$; $UO_2(NO_3)_2 \cdot 4HR$; $MoO_2R_2 \cdot 2HR$; $MoO_2(NO_3)_2 \cdot 4HR$; $La\ R_3 \cdot 3HR$; $La\ (NO_3)_3 \cdot 3HR$)

The „D" functions has a minimum value for a certain value of the anion activity, obtained by the equation :

$$(\partial \lg D / \partial \lg a_A)[(\overline{HR})_2]_n = 0 \tag{9}$$

Assuming that :

$$\partial \lg \left( \sum_{i=0}^{n} \beta_i a_A^i \right)^{-1} / \partial \lg a = \bar{m} \tag{10}$$

where $\bar{n}$ is the medium ligand number :

$$(\partial \lg D/\partial \lg a_A)[(HR)_2]_n = Z - \bar{n} = \frac{2zK_{ec}K_{es}^{-1} \cdot a^{-2z}}{1 + K_{ec}K_{es}^{-1}a_A^{-2z}} \quad (11)$$

The $\bar{n}$ values may be determined at the high acidity where a single extraction mechanism is prelevant and $Z$ is known and extrapolated at the intermediate acidity. The $a_A$ value for the minimum value at the lg $D$ expression may be determined from the lg $D$ — lg $a_A$ experimental curve and is used for the *Kec/Kes* determination. The solvation mechanism is prelevant when the $D_C/D_S$ ratio is very small :

$$D_C \cdot D_S^{-1} = K_{ec}K_{es}^{-1}a_A^{2z} \quad (12)$$

and in this way the characteristic acidity range may be determined.

**The $m$ parameter determination.**

The lg $D$ partial differentiation by lg $[(\overline{HR})_n]$ at $a_A$ = const. gives the $m_1$ and $m_2$ values. If one extraction mechanism takes place only, the form of the partial differention is similar for the eq (6) and eq (7) :

$$\left(\frac{\partial \lg D}{\partial \lg [(HR)_n]}\right)_{a_A} = m + m\frac{\partial \lg y_{HR}}{\partial \lg [(\overline{HR})_n]} + \frac{\partial \lg \bar{y}_M}{\partial \lg [(\overline{HR})_n]} \quad (13)$$

For some extractants lg $\bar{y}_{HR} = k_S[(\overline{HR})_n]$ [4] and $\partial$ lg $\bar{y}_{HR}/\partial$lg $[(\overline{HR})_n]$, becomes $mk_s[(\overline{HR})_n]$. If the extractant is diluted in a non-polar diluent and the concentration of the free and of the bonded extractant is low the second and the third term in eq. (13) may be neglected. In the ideal case the load of the organic phase is very small and the initial concentration of the extractant $C^0_{(HR)_n}$ may be approached by the concentration of the equilibrium free extractant concentration :

$$C^0_{(HR)_n} \approx [(\overline{HR})_n] \quad (14)$$

This equality is not valid in the practic cases and the expression for the free extractant concentration is :

$$[(\overline{HR})_n] = C^0_{(HR)_n} - m\bar{C}_M = \bar{C}^0_{(\overline{HR})_z} - mC^0_M D(1 + D)^{-1} \quad (14)$$

for the organic — aqueous ratio 1. In this equation $C^0_M$ is the initial metal concentration in the aqueous phase. The determination of the $m$ parameter is difficult from the eq. (8) because $(\overline{HR})_n$ depends by $m$ and this is unknown. We propose for this case an equation combining known parameters. If the free and the bonded extractant is in a single form only :

$$m = \frac{[(HR)_n]}{D} - \frac{\partial D}{\partial [(HR)_n]} = \frac{C^0_{(\overline{HR})_n} - mC^0_M D\,(1 + D)^{-1}}{D(\partial \bar{C}^0_{(HR)_z}/\partial D - mC^0_{M_s}(1 + D)^{-2})} \quad (15)$$

Eq. (15) becomes :

$$m = (\partial \lg C^0_{(HR)_n}/\partial \lg D + C^0_{M0}C^{0-1}_{(HR)_n}D(1 + D)^{-1},^{-1} \quad (16)$$

for the high values of the distribution coefficient, and for the general case:

$$m = (1 + D)(a + \partial C^0_{(HR)_n}/\partial D)/2\,a - \\ - (1 + D)^2(a + C^0_{(HR)_n}/\partial D)^2/4a^2 - C^0_{(HR)_n}(1 + D)/Da]^{0,5} \quad (17)$$

where $a = C^0_M/(1 + D)$.

This equation may be useful in other extraction system by the solvation 100, where the solvation number is variable, but the $m$ value must be near constant on the researched range.

On the other hand it is important to know the quantity of the inorganic acid coextracted in the organic phase. The monobasic organic phosphorous acids at high dilution in the non-polar solvent extract small quantity of the inorganic acid until 8—10 M [5, 6]. The coextracted acid may modify the dimeric state of the extractant by the formation of the hydrogen bonds $M - A \ldots H - H$ and so it is modified the free extractant concentration. The coextraction of the inorganic acid is important by the neutral organic phosphorous esters and in this case eq (14) must be modified as:

$$[(\overline{HR})_n] = C^0_{(HR)_n} - m\bar{C}_M - [HA] \quad (18)$$

## Conclusions

The extraction of the metals from the aqueous solutions by the monobasic organic phosphorous acid takes place by two possible mechanisms: solvation and compound formation. The extraction mechanism is determined by the acidity of the aqueous solutions. The extractant exists in the organic phase as monomer or as dimer. The state of the extractant in the organic phase depends of the diluent and of the metal complexes load. The load of the organic phase modifies the number of bonded extracted molecules in the extracted complex too. This number may be determined by the study of the lg $D = f$ (lg $(\overline{HR})_n$) dependence but it is necessary to establish the acidity range. Where a single extraction mechanism is prelevant. For this it is need to study lg $D = f$ (lg $a_A$) dependence. The determination of the $m$ parameter is difficult in the practic extraction system because the initial extractant concentration and the equilibrium free extractant concentration are not equal. It is proposed in this paper an equation for the determination of the $m$ parameter by the study of the variation of the known parameters, $D$ and $C^0_{(HR)_n}$.

## REFERENCES

1. *J. R. Ferraro, G. W. Mason, D. F. Peppard*, J. Inorg. Nucl. Chem. 1961, *16*, 246.
2. *B. V. Martinov*, Ekstractsya Organicheskim Kislotami i ih Solyamr, Red. by Razen, A. M, Moskva, Atomizdat 1978.
3. *Y. Marcus, A. S. Kertes*, Ion Exchange and Solvent Extraction of Metal Complexes, Wiley Interscience 1969.
4. *E. Hesford, H. A. C. Mckay*, Trans. Faraday Soc. 1958, *54*, 573.
5. *A. M. Razen, B. V. Martinov, V. S. Anskin.*, Radiokhimiya 1972, *14*, 476.
6. *C. M. Vlădulescu*, Masters degree work, Politehn. Inst., Nat. Chem. Inst.; Bucharest, 1981.

**Studiul extracției complecșilor metalici cu acizi organofosforici monobazici**

În prezenta lucrare, autorii studiază extracția metalelor din soluții apoase cu acizi organofosforici monobazici și propun o ecuație pentru determinarea parametrului $m$ avînd în vedere variația parametrilor cunoscuți $D$ și $C^0(\overline{HR})_n$.

C.Z.: 546.72 + 547.255.6

# TIOCIANATOCOMBINATII ALE Fe ȘI Co CU ROMERGAN

VIORICA CIMPU, AURELIA MEGHEA, IOANA JITARU *

Lucrarea prezintă rezultatele obținute în sinteza și caracterizarea unor combinații de Fe(II), Fe(III), Co(II) cu Romergan.
Combinațiile aparțin următoarelor tipuri generale:

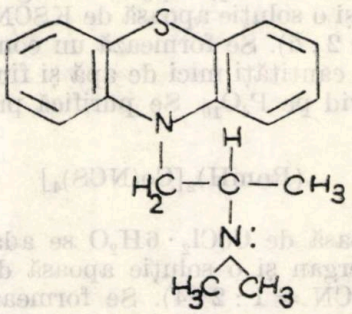
$(RomH)_2[M^{II}(NCS)_4]$, ($M^{II}$ = Fe, Co) și

$(RomH)_2[Fe^{III}(NCS)_5]$ unde Rom =

10 — [2 — (dimetil-amino) propil] fenotiazina (Romergan).
Pentru caracterizarea structurală a combinațiilor obținute s-au corelat datele analizei chimice elementare, determinările de masă moleculară, măsurătorile de conductivitate electrică moleculară, spectrele electronice și de vibrație, datele analizei termodiferențiale.

Literatura de specialitate semnalează numeroase studii referitoare la izolarea unor combinații complexe ale metalelor Zn, Cd, Hg, Pb, $Co^{2+}$, $Pd^{2+}$, $Au^{3+}$, $Bi^{3+}$, $Cr^{3+}$, $Fe^{3+}$, $Ru^{3+}$, $Ti^{4+}$, $Mo^{5+,6+}$, $W^{6+}$, $U^{6+}$ cu fenotiazina și derivații de fenotiazină [1—5]. Combinațiile de acest tip sînt utilizate în special în dozarea analitică (gravimetrică sau colorimetrică) a derivaților de fenotiazină.

Preocupîndu-se mai mult de izolarea sau de studiul în soluție a unor astfel de combinații ca și de utilizarea lor biochimică, lucrările menționate nu dau indicații referitoare la stoechiometria și stereochimia combinațiilor complexe cu derivați de fenotiazină (în speță cu 10[2-(dimetil-amino)propil] fenotiazina sau Romerganul:



* Ing.; Șef lucrări dr., Catedra chimie fizică; Șef lucrări dr., Catedra chimie anorganică

Într-o lucrare anterioară [6] am prezentat rezultatele obținute în sinteza și caracterizarea unor combinații complexe ale Cu(II) cu Romerganul.

Cu această ocazie, s-a arătat tendința Romerganului de a se coordina mono sau chiar bidentat (prin atomii de S respectiv N) la ionul central de Cu(II) și posibilitatea de a forma combinații complexe monomere sau dimere de tipul sărurilor Vauquelin.

În prezenta lucrare se urmărește sinteza și caracterizarea structurală a combinațiilor formate de Romergan cu tiocianații de Fe, Co și Ni.

S-a reușit cu această ocazie numai izolarea unor combinații de Fe(II), Fe(III) și Co(II) care aparțin tipurilor generale:

$$(RomH)_2\ [M^{II}(NCS)_4],\ (M^{II} = Fe,\ Co)\ \text{și respectiv}$$

$$(RomH)_2\ [Fe^{III}(NCS)_5].$$

Caracterizarea structurală a combinațiilor obținute se bazează pe datele analizei chimice elementare, determinările de conductivitate electrică moleculară, determinările de masă moleculară, spectre electronice și de vibrație, analiză termică.

**Parte experimentală**

**Sinteza combinațiilor**

$$(RomH)_2[Fe(NCS)_4]$$

La o soluție apoasă de $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ se adaugă o soluție alcoolică (sau alcool-apă) Romergan pentru un raport molar Fe(II) : Romergan = 1 : 2. Sub agitare continuă se adaugă apoi o soluție apoasă de KSCN, la un raport Fe : SCN 1 : 4.

Se formează un compus roșu cărămiziu care se filtrează și se spală cu cantități mici de apă și final cu eter. Compusul se usucă în exicator de vid $P_4O_{10}$. Se purifică prin dizolvare în DMF și reprecipitare cu eter.

$$(RomH)_2[Fe(NCS)_5]$$

La o soluție apoasă de $Fe_2(SO_4)_3$ se adaugă o soluție alcoolică (sau alcool-apă) Romergan și o soluție apoasă de KSCN (raport molar Fe(III) : Romergan : SCN = 1 : 2 : 5). Se formează un compus roșu închis care se filtrează și se spală cu cantități mici de apă și final cu eter. Compusul se usucă în exicator de vid pe $P_4O_{10}$. Se purifică prin dizolvare în DMF și reprecipitare cu eter.

$$(RomH)_2[Co(NCS)_4]$$

La o soluție apoasă de $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ se adaugă o soluție alcoolică (sau alcool-apă) Romergan și o soluție apoasă de KSCN (raport molar Co(II) : Romergan : SCN = 1 : 2 : 4). Se formează un compus albastru care se filtrează și se spală cu cantități mici de apă și final cu eter.

Datele analizei chimice elementare sînt prezentate în tabelul 1.

*Tabelul 1*

| Combinația | M% calc./găsit | N% calc./găsit | S% calc./găsit | C% calc./găsit | H% calc./găsit | P.t (°C) | Mase molec. calc./găsit |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $(RomH)_2[Fe(NCS)_4]$ | 6,52 / 6,43 | 13,05 / 13,16 | 22,37 / 21,87 | 53,14 / 22,90 | 4,89 / 5,64 | 98—122 | 858 / 972 |
| $(RomH)_2[Fe(NCS)_5]$ | 6,11 / 6,10 | 13,54 / 13,40 | 24,45 / 24,25 | 51,09 / 51,12 | 4,58 / 5,20 | 90—110 | 916 / 944 |
| $(RomH)_2[Co(NCS)_4]$ | 6,85 / 6,68 | 13,20 / 13,20 | 22,29 / 21,60 | 52,96 / 53,11 | 4,87 / 5,41 | 76—110 | 861 / 881 |

În tabel sînt prezentate de asemenea punctele de topire și masele moleculare (determinate prin semimicrometoda Rast) ale combinațiilor studiate.

Determinările de solubilitate au stabilit că toți compușii studiați sînt insolubili în apă, benzen, eter etilic, dar sînt solubili în alcool metilic, alcool etilic, acetonă, dimetilformamidă.

## Determinări de conductivitate electrică moleculară

Formularea atribuită combinațiilor studiate în sensul stabilirii tipului de electrolit a fost confirmată de determinarea conductivității lor moleculare.

Datele obținute, prezentate în tabelul 2, confirmă natura de electroliți a combinațiilor studiate.

*Tabelul 2*

**Conductivitățile electrice moleculare ale combinațiilor studiate**

| Combinația | Conductivitatea* electrică moleculară ($\Omega^{-1}$ cm$^2$ mol$^{-1}$) | Tipul de electrolit |
|---|---|---|
| $(RmoH)_2[Fe(NCS)_4]$ | 140,35 | 1 :2 |
| $(RomH)_2[Fe(NCS)_5]$ | 160,50 | 1 :2 |
| $(RomH)_2[Co(NCS)_4]$ | 139,50 | 1 :2 |

* soluție $10^{-3}$ M, t = 25°C, solvent DMF.

Atribuirea tipului de electrolit s-a făcut conform indicațiilor existente în literatură [7] referitoare la metodele de determinare a tipului de electrolit (și a limitelor de conductivitate pentru un anume tip de electrolit) în soluții de DMF.

### Studiul spectrelor electronice

Pentru a obține unele informații privind stereochimia probabilă a combinațiilor obținute, au fost înregistrate spectrele electronice în reflexie ale acestora.

Din examinarea spectrelor de absorbție ale combinațiilor $(RomH)_2[M^{II}(NCS)_4]$($M^{II}$ = Fe, Co) reprezentate în figura 1, se poate aprecia că în aceste combinații structura cea mai probabilă realizată este cea

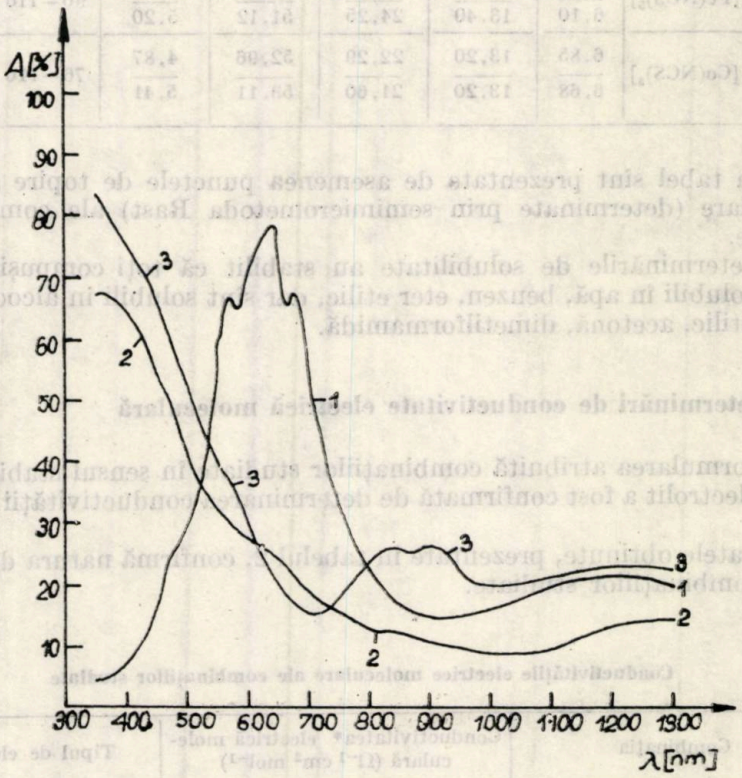



Fig. 1. — Spectrele electronice în reflexie ale combinațiilor:
1 — $(RomH)_2[Co^{II}(NCS)_5]$;
2 — $(RomH)_2[Fe^{II}(NCS)_4]$;
3 — $(RomH)_2[Fe^{III}(NCS)_5]$;

tetraedrică regulată sau slab distorsionată. Astfel banda foarte intensă structurată, observată în domeniul vizibil al spectrului, la circa 620 nm (16 100 $cm^{-1}$) pentru combinația de Co(II) poate fi atribuită tranziției spin permise $^4T_1(P) \leftarrow {}^4A_2$, iar banda slabă, structurată din domeniul de infraroșu apropiat, tranziției $^4T_1(F) \leftarrow {}^4A_2$ (8—10). De asemenea banda din domeniul infraroșu apropiat, peste 1 100 nm, observată în spectrul combinației $(RomH)_2[Fe(NCS)_4]$, poate fi atribuită foarte probabil tranziției $^5T_2 \leftarrow {}^5E$ și pledează pentru o configurație tetraedrică în jurul Fe(II),

iar banda intensă situată puțin sub 400 nm (360 nm) este foarte probabil o bandă cu transfer de sarcină L → M [11].

Alura generală a spectrului combinației de Fe(III) ar putea pleda pentru o pentacoordinare în jurul ionului metalic central; banda relativ intensă din domeniul ultraviolet este și în acest caz, foarte probabil, o bandă cu transfer de sarcină L → M [12, 13].

**Studiul spectrelor de vibrație**

Pentru a aduce date suplimentare referitoare la stereochimia combinațiilor studiate, în special la modul de comportare al Romerganului (coordinat sau sare de amoniu în sfera de ionizare) ca și la comportarea anionilor CNS (coordinați sau în sfera de ionizare) au fost înregistrate spectrele IR în domeniul 200—4 000 $cm^{-1}$ ale acestor combinații.

Din acest punct de vedere, cele mai indicate domenii spectrale sînt pe de o parte, acelea pentru care absorbția este atribuită vibrațiilor de valență $\nu_{C-S}$, $\nu_{N-C\ alifatic}$ și $\nu_{N-C\ aromatic}$ din spectrul IR al Romerganul, iar pe de altă parte, acelea pentru care absorbția este atribuită modurilor de vibrație ale grupării CNS.

În acest sens se știe că gruparea CNS poate coordina la un metal fie prin atomul de azot, fie prin atomul de sulf, fie prin ambele (gruparea SCN în punte). Mitchell și Williams [14] arată că în general frecvențele de vibrație CN sînt mai joase în complecșii M—NCS decît în complecșii M—SCN.

Frecvența de vibrație $\nu_{CS}$ este de asemenea utilă pentru a diferenția cei doi izomeri și anume : 780—860 $cm^{-1}$ pentru M—NCS și 690—720 $cm^{-1}$ pentru complecșii M—SCN. Frecvența $\delta_{NCS}$ este de asemenea diferită pentru cei doi izomeri : 450—490 $cm^{-1}$ pentru M—NCS și 400—440 $cm^{-1}$ (însoțită de obicei de benzi mai slabe la frecvențe mai înalte) pentru M—SCN [15].

Pentru o atribuire cît mai corectă a spectrelor IR ale combinațiilor studiate s-a înregistrat la același aparat și spectrul Romerganului liber și s-a comparat cu acela cunoscut în literatura de specialitate [16, 17].

În spectrul Romerganului (bază liberă) apar cîteva benzi de referință pentru a putea stabili coordinarea lui la ionul metalic central sau prezența sa în sfera de ionizare, ca bază cuaternară de amoniu și anume : frecvența de vibrație $\nu_{CS}$ la 498 $cm^{-1}$ (teoretic 630—300 $cm^{-1}$), frecvența de vibrație $\nu_{N-C\ alifatic}$ la 1 252—1 283 $cm^{-1}$ (teoretic 1 280 $cm^{-1}$) și frecvența de vibrație $\nu_{N-C\ aromatic}$ la 1 331 $cm^{-1}$ (teoretic 1 310 $cm^{-1}$).

Din examinarea datelor cuprinse în tabelul 3 se desprind următoarele :

— în spectrele de vibrație ale combinațiilor studiate, frecvențele caracteristice Romerganului liber apar puțin modificate, dovedind prezența Romerganului în sfera de ionizare a acestor combinații;

— frecvența vibrațiilor de valență $\nu_{CN}$, $\nu_{CS}$ (în acest domeniu se găsesc și benzi ale Romerganului) și a vibrației de deformare $\delta_{NCS}$ ale CNS pledează pentru coordinarea acestuia la ionul metalic central prin atomul de azot.

*Tabelul 3*

**Frecvențele IR caracteristice ale combinațiilor Romerganului cu Fe și Co și atribuirile lor probabile**

| Combinația | $\nu_{C-S}$ (Romergan) | $\delta_{(CH_2)_n} + \delta_{CH}$ adiacent inelului fenilic | $\delta_{CH}$ izolat | $\delta_{CH}$ al inelului fenilic în afara planului | $\delta_{CH}$ izopropilic | $\nu_{N-C}$ alifatic | $\nu_{N-C}$ aromatic | $\nu_{C=C}$ $\nu_{C=N}$ | $\nu_{CN}$ (CNS) | $\nu_{CS}$ (CNS) | $\delta_{NCS}$ (CNS) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Romergan | 498 (m) | 731 i<br>744 } (f.i)<br>750 } | 851 (m)<br>878 (s) | 1033 (i)<br>1040 (um) | 1120 i<br>1160 m | 1252 i<br>1283 m | 1331 m | 1452 f.i<br>1558 m<br>1589 m | — | — | — |
| $(RomH)_2Co(NCS)_4$ | 490 (m) | 730 m<br>755 i<br>775 um | 860 s | 1035 m<br>1050 s | 1155 m | 1280 s | 1330 m<br>1338 s | | 2064 i, a coordinat prin N | 860 m supra-puse cu benzi ale Rom. | 451 m<br>480 s<br>coordinat prin N |
| $(RomH)_2Fe(NCS)_4$ | 495 (m) | 730 m<br>755 i<br>765 um | 856 s<br>805 s | 1035 m<br>1050 m | 1158 m | 1282 m | 1330 m<br>1338 m | | 2045 i, a coordinat prin N | 856 m<br>865 supra-puse cu benzi ale Rom. | 451 m<br>480 s<br>coordinat prin N |
| $(RomH)_2Fe(NCS)_5$ | 483 (m) | 730 m<br>755 i<br>765 um | 860 s | 1035 m<br>1050 s | 1155 m | 1280 s | 1330 m<br>1338 s | | 2050 i, a coordinat prin N | 860 m supra-puse cu benzi ale Rom. | 451 m<br>480 s<br>coordinat prin N |

## Tehnici de lucru

*Măsurătorile de conductivitate electrică moleculară* au fost efectuate la temperatura camerei cu un conductometru K. Zeiss Jena tip II cu o constantă a celulei K = 0,52. S-au folosit soluții $10^{-3}$M în dimetilformamidă la temperatura de 25 ± 0,05°C.

*Spectrele electronice* au fost înregistrate la temperatura camerei folosind un spectrofotometru K. Zeiss Jena, V.S.U.—26 (materialul de referință folosit a fost oxidul de magneziu).

*Spectrele de vibrație* au fost înregistrate cu ajutorul unui spectrofotometru Perkin Elmer, folosind tehnica în pastilă de KBr.

*Derivatogramele* au fost înregistrate la un derivatograf F. Paulik, J. Paulik, L. Erdey (Ungaria) care asigură înregistrarea fotografică concomitentă a curbelor T, GT, GTD și ATD. Sensibilitatea sistemului de cîntărire 100 mg, viteza de încălzire a cuptorului, 10°/min., etalon $Al_2O_3$ calcinat.

### BIBLIOGRAFIE

1. *M. Tarasiewicz*, Acta Pol. Pharm., 29, 583 (1972).
2. *M. Tarasiewicz*, Acta Pol. Pharm. 31, 201 (1974).
3. *J. Barbe, J. Hurwic*, C. R. Acad. Sci. C, 273, 1481 (1971).
4. *J. Barbe, J. P. Galy, J. Hurwic*, Ann. Pharm. Fr. 30, 665 (1972).
5. *J. Lagubeau, P. Mesnard*, Bull. Soc. Chim. France, 16, 2815 (1965).
6. *V. Cimpu, A. Meghea, I. Jitaru*, Rev. Roumaine Chim. 26, 1261 (1981).
7. *J. V. Quagliano, J. T. Summers, S. Kida, L. M. Vallarino*, Inorg. Chem., 3, 1557 (1964)
8. *J. Ferguson*, J. Chem. Phys., 39, 116 (1963).
9. *F. A. Cotton, D. M. L. Goodgame, R. H. Soderberg*, Inorg. Chem. 2, 1162 (1962).
10. *A. B. P. Lever, S. M. Nelson*, J. Chem. Soc. (A) 859 (1966).
11. *P. Day, C. K. Jörgensen*, J. Chem. Soc., 6226 (1964).
12. *N. S. Gill*, J. Chem. Soc., 3512 (1961).
13. *B. J. Hathaway, D. G. Holah*, J. Chem. Soc. (A) 2400 (1964).
14. *P. C. H. Mitchell, R. J. P. Williams*, J. Chem. Soc., 1960, 1912.
15. *K. Nakamoto*, Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds Wiley-science, New York, London, Sydney, Toronto, p. 187.
16. *R. J. Warren, J. B. Eisdorfer, W. E. Thompson, J. E. Zarembo*, J. of Pharm. Sciences, 55 (nr. 2) 144, 1966.
17. *J. Blazek, J. Kraemar*, Ceskoslovenska Farmacie 24 (4—5), 174 (1975).

**Fe and Co Thiocyanic Complexes with Phenergan**

The paper reports on the synthesis and characterization of some Fe(II), Fe(III), Co(II) compounds with Phenergan.
The compounds belong to the following general types:
$(RomH)_2$ $[M^{II}(NCS)_4]$, ($M^{II}$ = Fe, Co) and $(RomH)_2[Fe^{III}(NCS)_5]$ where Rom is 10-[2-(dimethyl-amino)propyl]phenothiazine (Phenergan).
For structural characterization of the obtained compounds molecular weight determinations, molecular electric conductivity mecaserements electronic and vibration spectra, thermal and elemental analysis data were correlated.

C.Z. :543.42 :547.565

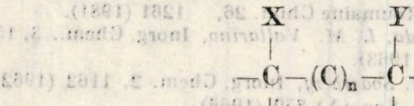
# DETERMINAREA SPECTROFOTOMETRICĂ A U(VI) CU REACTIVII POLIFENOLICI 4-PROPIONILPIROGALOL ȘI 4-BUTIRILPIROGALOL

V. DUMITRESCU, NINA DUMITRESCU *

S-a studiat spectrofotometric reacția U(VI) cu 4-propionilpirogalol și 4-butirilpirogalol. La pH = 4,6 și $\lambda$ = 390 nm, U(VI) poate fi determinat cu acești reactivi între 0,4 și 40 μg/ml. Coeficienții molari de absorbție $\varepsilon_M^{390}$ au fost 12000 l.mol.$^{-1}$cm$^{-1}$ și respectiv 15000 l.mol.$^{-1}$cm.$^{-1}$. Cantități relativ mari de cobalt, nichel, mangan, zinc, cadmiu, aluminiu nu interferă.

Studiul interacțiunii reactivilor organici cu diverșii ioni metalici, în scopul găsirii unor metode de analiză cît mai sensibile și selective, reprezintă una din direcțiile importante ale cercetării științifice în domeniu chimiei analitice.

Reactivii organici ce conțin în molecula lor gruparea analitică funcțională :



unde

X = —OH (oxidril ionizabil) ; —COOH ; sau =O (dublă legătură în afara ciclului, Y = —OH , —SH, n = 0 ; 1, pot reacționa cu ionul U(VI) [1—5].

Studiul comparativ al metodelor de determinare a U(VI) cu o serie de polifenoli a dus la concluzia că în cazul în care reactivii conțin trei grupări —OH în poziții învecinate, se mărește sensibilitatea reacțiilor de culoare. Cea de-a treia grupare —OH avînd rolul de auxocrom.

Reactivii 4-propionilpirogalol (2, 3, 4-trihidroxi-propion-fenonă) (I) și 4-butirilpirogalol (2, 3, 4-trihidroxibutirofenonă) (II), îndeplinesc aceste condiții, fiind utilizați pentru determinarea spectrofotometrică a U(VI). Reactivii au fost sintetizați și folosiți la determinarea spectrofotometrică a Mo(VI). [6, 7].

## Partea experimentală

Determinările spectrofotometrice au fost efectuate la un spectrofotometru Spekord UV—VIS și la un spectrofotometru V.S.U—2G Carl Zeiss Jena, iar pH-urile s-au măsurat la un pH-metru MV—84 Clamann Grahnet.

* Șef lucrări dr. ; Asist., Catedra chimie analitică

Ca reactivi s-au utilizat : — azotat de uranil BDH-Analar, 4-propionilpirogalol, 4-butirilpirogalol, urotropină, acid clorhidric p.a. alcool etilic. Pentru determinări s-au folosit : soluție apoasă de azotat de uranil cu concentrația 100 ug U(VI)/ml, soluție 0,2% de reactivi I și II în alcool etilic, soluție 10% urotropină în apă, soluții ale ionilor Co, Ni, Mn, Zn, Al, Fe cu titru cunoscut, soluție de HCl 1N.

**Rezultate**

În figura 1 este prezentat spectrul de absorbție al unei soluții diluate de reactiv I de concentrație $1 \cdot 10^{-3}$ M și pH = 4,4. Din această figură se observă că reactivul prezintă în soluții diluate o absorbție apreciabilă începînd de la lungimea de undă de 250 nm pînă la lungimea de undă de 290 nm unde este situat maximul de absorbție.

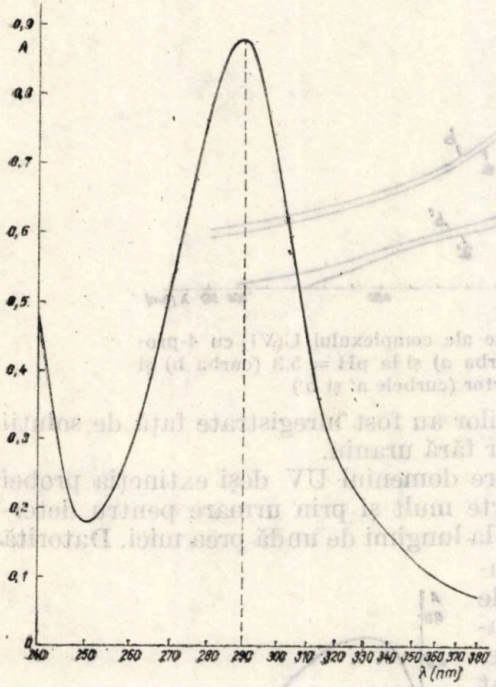



Fig. 1. — Spectrul de absorbție al reactivului 4-propionilpirogalol $C_{reactiv} = 1.10^{-3}$ M, pH = 4,4

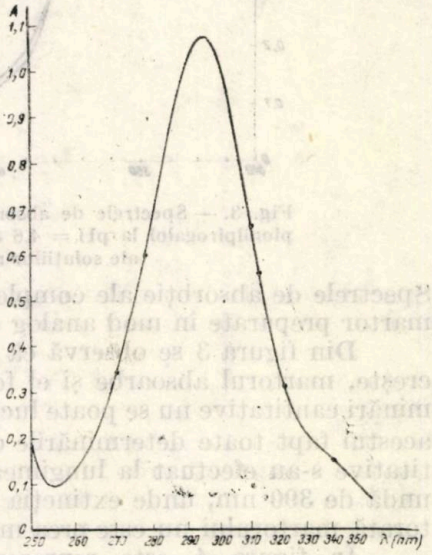



Fig. 2. — Spectrul de absorbție al reactivului 4-butirilpirogalol $C_{reactiv} = 1 \cdot 10^{-3}$M, pH = 4,4

În figura 2 este reprezentat spectrul de absorbție al reactivului II ($c = 1 \cdot 10^{-3}$M) la pH = 4,4. Din această figură se observă existența unui maxim de absorbție în domeniul UV la lungimea de undă de 296 nm.

În figura 3 este reprezentat spectrul de absorbție al complexului U(VI) cu reactivul I la valorile de pH = 4,6 și 5,3 (curbele a, b) și spectrul reactivului la aceleași valori de pH (curbele a', b').

Spectrele din figura 3 s-au obținut în condițiile stabilite pentru determinări cantitative, deci în prezența unui mare exces de reactiv. Pentru obținerea spectrelor din figura 3, în baloane cotate de 25 ml s-au pipetat 2 ml U(VI) cu titrul 100 μg/ml, 2 ml urotropină 10%, 1 ml HCl 1 N și 2 ml de reactiv 0,2% (curba a). Curba b s-a obținut cu aceleași cantități de U(VI), reactiv, urotropină și cu 0,5 ml HCl 1 N (pH = 5,3).

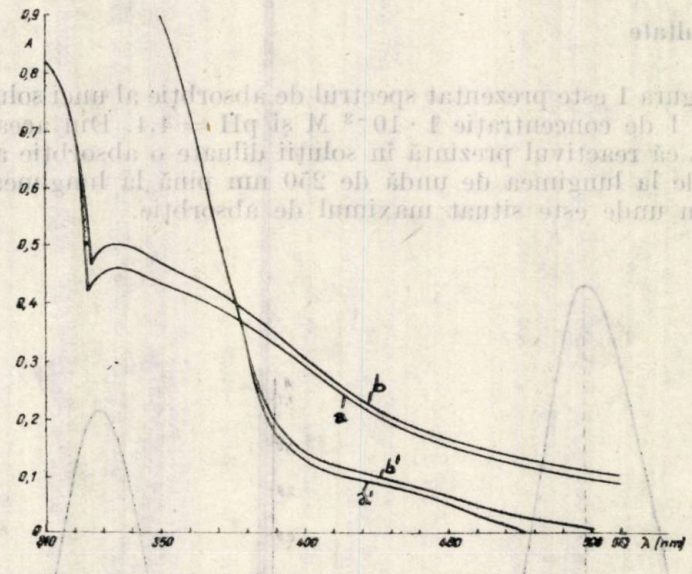



Fig. 3. — Spectrele de absorbție ale complexului U(VI) cu 4-propionilpirogalol la pH = 4,6 (curba a) și la pH = 5,3 (curba b) și ale soluțiilor martor (curbele a' și b')

Spectrele de absorbție ale complecșilor au fost înregistrate față de soluții martor preparate în mod analog dar fără uraniu.

Din figura 3 se observă că spre domeniul UV deși extincția probei crește, martorul absoarbe și el foarte mult și prin urmare pentru determinări cantitative nu se poate lucra la lungimi de undă prea mici. Datorită acestui fapt toate determinările cantitative s-au efectuat la lungimea de undă de 390 nm, unde extincția datorată martorului nu este prea mare.

În figura 4 este reprezentat spectrul de absorbție al complexului U(VI) cu reactivul II. Pentru obținerea acestui spectru în baloane cotate de 25 ml s-au pipetat 2 ml (U(VI) cu titrul 100 μg/ml, 2 ml urotropină 10%, 1 ml HCl 1 N, 2 ml soluție alcoolică de reactiv 0,2% și 10 ml alcool etilic. S-a adus la semn cu apă distilată și s-a înregistrat spectrul față de o soluție martor preparată în mod analog dar fără uraniu. A fost necesar să se adauge alcool etilic pentru a solubiliza precipitatul format.

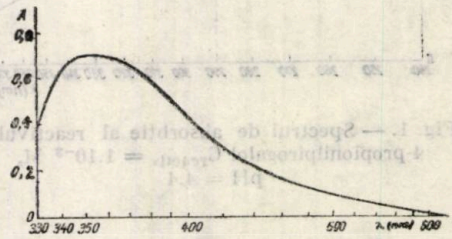



Fig. 4. — Spectrul de absorbție al complexului U(VI) — reactiv II, la pH = 4,6

### Studiul influenței pH-ului

Studiind influența pH-ului s-a constatat că la valori mici de pH absorbția tinde către zero, iar la valori mai mari de 6 are loc o oxidare a reactivului.

Condițiile optime pentru formarea complecșilor U(VI) cu reactivi I și II au fost create prin utilizarea unei soluții tampon cu pH = 4,6 (2 ml soluție 10% urotropină în apă și 1 ml HCl 1 N).

### Verificara legii Lambert—Beer

Complecșii colorați ai uraniului cu reactivii I și II respectă legea dependenței absorbției funcție de concentrație în domeniul 0,4—40 μg U(VI)/ml. Coeficientul molar de absorbție pentru compusul cu 4-propionilpirogalol are valoarea 12 000 $l.mol^{-1}cm^{-1}$, iar pentru compusul cu 4-butirilpirogalol are valoarea 15 000 $l.mol^{-1}cm^{-1}$.

### Studiul compoziției complecșilor formați

Compoziția complecșilor formați s-a determinat prin metoda variațiilor continue a lui Job, pentru soluții echimoleculare. În figura 5 sînt reprezentate rezultatele măsurătorilor pentru soluții izomolare de U(VI) și reactiv I de concentrații $3 \cdot 10^{-4}$ și $4 \cdot 10^{-4}$M (curbele a, b) iar în figura 6 sînt reprezentate rezultatele măsurătorilor pentru soluții izomolare de U(VI) și reactiv II de concentrații $2 \cdot 10^{-4}$M și $4 \cdot 10^{-4}$M (curbele a' și b').

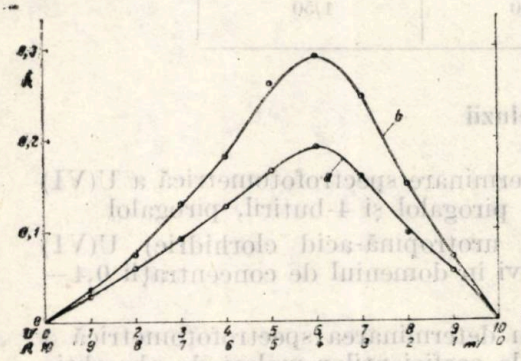



Fig. 5. — Metoda variațiilor continue a lui Job, pentru $UO_2^{2+}$ — reactivi curba a—$C_{UO_2^{2+}} = 3 \cdot 10^{-4}$M; $C_{reactiv\ I} = 3 \cdot 10^{-4}$M; curba b — $C_{UO_2^{2+}} = 4 \cdot 10^{-4}$M; $C_{reactiv\ II} = 4 \cdot 10^{-4}$M;

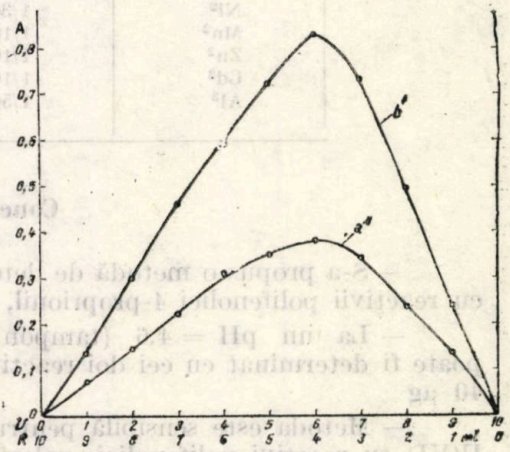



Fig. 6. — Metoda variațiilor continue a lui Job, pentru $UO_2^{2+}$ — reactiv II, curba a' — = $C_{UO_2^{2+}} = 2 \cdot 10^{-4}$M; $C_{reactiv} = 2 \cdot 10^{-4}$M; curba b' — $C_{UO_2^{2+}} = 4 \cdot 10^{-4}$M; $C_{reactiv} = 4 \cdot 10^{-4}$M;

La stabilirea compoziției complexului U(VI) reactiv I, determinările s-au efectuat la lungimea de undă de 480 nm, iar în cazul complexului U(VI) reactiv II determinările s-au efectuat la lungimea de undă de 400 nm. După cum se vede din figurile 5 și 6 maximele sînt puțin pronunțate încît poziția lor nu se poate localiza cu precizie. Din aspectul acestor curbe, datorită faptului că maximul nu se situează exact la raportul $UO_2^{2+}$ : R = 1 : 1 așa cum era de așteptat, fiind deplasat spre un conținut mai mare de uraniu, se poate trage concluzia că în sistem au loc procese ce decurg dintr-un mecanism complex. Acest mecanism conduce probabil, la formarea unor compuși polinucleari. Același lucru a fost constatat și-n cazul reacției ionilor de uraniu cu acidul galic. Din această cauză nu s-au putut face aprecieri asupra structurii compușilor ce se formează în sistem.

## Interferența diferiților ioni

S-a studiat interferența ionilor Mo(VI), Fe(III), Co(II), Ni(II), Mn(II), Zn(II), Cd(II), Al(III). Ionii molibden și fier interferă în determinări. Ceilalți ioni nu interferă pînă la un anumit raport de concentrație. Raportul pînă la care acești ioni pot fi prezenți la un conținut de 10 μg U(VI)/ml cu primul și al doilea reactiv este dat în tabelul 1.

*Tabelul 1*

**Valoarea raportului U(VI)/Me**

| Ion metalic | U(VI)/Me cu primul reactiv | U(VI)/Me cu al doilea reactiv |
|---|---|---|
| $Co^2$ | 1/50 | 1/10 |
| $Ni^2$ | 1/30 | 1/30 |
| $Mn^2$ | 1/100 | 1/100 |
| $Zn^2$ | 1/100 | 1/100 |
| $Cd^2$ | 1/100 | 1/100 |
| $Al^3$ | 1/50 | 1/50 |

## Concluzii

— S-a propus o metodă de determinare spectrofotometrică a U(VI) cu reactivii polifenolici 4-propionil, pirogalol și 4-butiril, pirogalol

— La un pH = 4,6 (tampon urotropină-acid clorhidric) U(VI) poate fi determinat cu cei doi reactivi în domeniul de concentrații 0,4 — 40 μg

— Metoda este sensibilă pentru determinarea spectrofotometrică a U(VI) cu reactivi polifenolici, valorile coeficienților molari de absorbție fiind 12 000 $l.mol^{-1}cm^{-1}$ cu primul reactiv și 15 000 $l.\ mol^{-1}\ cm^{-1}$ pentru al doilea reactiv.

— Cantități relativ mari de cobalt, nichel, mangan, zinc, cadmiu, aluminiu nu interferă în determinări.

## BIBLIOGRAFIE

1. *Gr. Popa, V. Constantinescu, N. Bărbulescu*, Anal. Univ. Bucureşti, 26, 47, 1960
2. *G. Baiulescu, I. C. Ciurea*, Analyt. Chim. Acta, 24, 152, 1961.
3. *G. Baiulescu, I. C. Ciurea*, Revista de Chimie, 11, 487, 1960.
4. *G. Baiulescu, I. C. Ciurea*, Z. Analyt. Chem., 166, 5, 1959.
5. *Gr. Popa, I. C. Ciurea, N. Dumitrescu, D. Buburuzan*, Mikrochim. Acta, 6, 883, 1972.
6. *Gr. Popa, V. Dumitrescu*, Rev. de Chimie, 27, 5, 437, 1976.
7. *V. Dumitrescu, B. Vegh*, 28, 3, 268, 1977.
8. *J. Havel, L. Sommer*, Coll. Czech. Commun, 34, 2864, 1969.

**The Spectrophotometric Determination of U(VI) with Poliphenolyc Reagents 4-propionylpirogalol and 4-butirylpirogalol**

The colour reactions of U(VI) with 4-propionylpirogalol and 4-butirylpirogalol have been studied spectrophotometrically. At pH = 4,6 and $\lambda$ = 390 nm, U(VI) could be determined with these reagents between 0,4 and 40 $\mu$g/ml. The molar absorptions $\varepsilon_M^{390}$ were 12.000 $l.mol^{-1}cm^{-1}$, and 15 000 $l.mol^{-1}cm^{-1}$ respectively. Relatively large amounts of cobalt, nickel, manganese, zinc, cadmium and aluminium do not interfere.

C.Z. :543.42 :546.72 :547.93.04

# STUDIUL SPECTROFOTOMETRIC AL SISTEMULUI Fe(III) — ACID GALLIC

LUMINIȚA VLĂDESCU, GHEORGHIȚA GROSARIU *

În această lucrare au fost stabilite condițiile de lucru pentru folosirea acidului gallic la determinarea spectrofotometrică a fierului și s-au obținut date privind compoziția și stabilitatea combinațiilor complexe formate în soluții apoase și metanolice, în funcție de pH.

Acizii hidoxi-carboxilici, datorită grupărilor funcționale pe care le conțin, au posibilitatea de a forma cu ușurință combinații complexe cu diferiți ioni metalici, care pot sta la baza unor metode de separare și determinare a acestora.

Faptul că fierul reacționează cu acidul gallic (acid 3, 4, 5-trihidroxibenzoic) este cunoscut de foarte mult timp [1] și a avut aplicații în industria cernelurilor, precum și pentru separarea și concentrarea fierului cu rășini schimbătoare de ioni [2].

De asemenea, acidul gallic a fost folosit pentru determinarea spectrofotometrică a titanului [3].

În prezenta lucrare s-au stabilit condițiile de lucru în care acidul gallic poate fi folosit pentru determinarea spectrofotometrică a fierului(III) și s-au obținut date privind compoziția și stabilitatea combinațiilor complexe formate în soluții apoase și metanolice, în funcție de pH.

## Partea experimentală

### Materiale și aparate

— Soluție apoasă de $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ cu titru cunoscut.

— Soluții metanolice de acid gallic $10^{-2}$M.

— Soluții tampon $NH_3$—$NH_4Cl$ în apă și în metanol.

— Spectrofotometre SPEKORD UV—VIS și SPECOL Karl Zeiss-Jena.

— pH-metru MV—84.

---

* Șef lucrări dr.; Chimist, Catedra chimie analitică

## Rezultate și discuții

În vederea stabilirii condițiilor optime de lucru care să permită determinarea spectrofotometrică a fierului(III) cu acid gallic, s-a studiat influența lungimii de undă, a concentrației de reactiv și de fier, a pH-ului și a metanolului asupra absorbției soluțiilor de Fe(III)-acid gallic.

### Variația absorbanței cu lungimea de undă

Pentru a urmări variația absorbanței compusului Fe(III)-acid gallic cu lungimea de undă, s-a trasat cu ajutorul unui spectrofotometru cu înregistrare automată SPEKORD UV—VIS, spectrul de absorbție al unei soluții ce conținea : 0,2 ml soluție Fe(III) cu concentrația $5{,}06 \cdot 10^{-4}$ g/ml

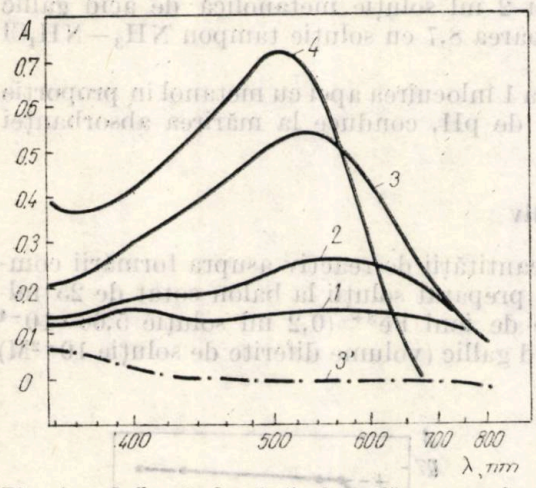



Fig. 1. — Influența lungimii de undă asupra absorbanței la diferite pH-uri.

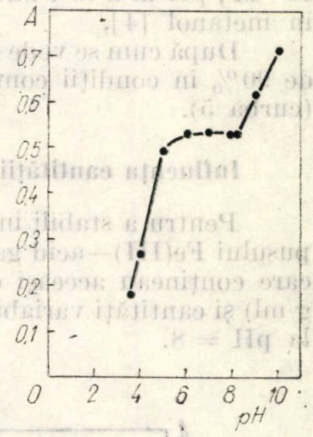



Fig. 2. — Influența pH-lui asupra absorbanței ($\lambda = 540$ nm)

și 2 ml soluție metanolică de acid gallic $10^{-2}$M. Proba a fost preparată în balon cotat de 25 ml adus la semn cu soluție tampon $NH_3—NH_4Cl$ de pH = 8.

Din figura 1 se observă că variația absorbanței cu lungimea de undă arată formarea unui compus care prezintă un maxim la $\lambda = 540$ nm, în domeniu de pH = 6—8. În aceste condiții absorbanța reactivului este nulă.

### Influența pH-ului

Pentru a stabili influența pH-ului asupra absorbanței soluțiilor de Fe(III)—acid gallic s-au trasat spectrele unor probe ce conțineau 0,2 ml soluție Fe(III) cu concentrația $5{,}06 \cdot 10^{-4}$ g/ml și 2 ml soluție metanolică de acid galic $10^{-2}$M. Probele au fost preparate în baloane cotate de 25 ml

și aduse la semn cu soluție tampon $NH_3-NH_4Cl$, la diferite valori ale pH-ului.

S-a constatat (fig. 1) că odată cu creșterea pH-ului maximul absorbanței se deplasează spre valori mai mici ale lungimii de undă și absorbanța compusului crește, dar crește de asemenea și absorbanța reactivului și instabilitatea culorii în timp.

Din figura 2 se observă că absorbanța măsurată la $\lambda = 540$ nm crește odată cu creșterea pH-ului, prezintă un palier în domeniul de pH = 6 — 8,2, pentru ca apoi să crească din nou.

### Influența alcoolului metilic

În scopul stabilirii influenței înlocuirii apei cu alcool metilic în diferite proporții, s-au trasat spectrele de absorbție ale unor soluții ce conțineau : 0,25 ml soluție Fe(III) și 2 ml soluție metanolică de acid gallic $10^{-2}$M ; pH-ul a fost adus la valoarea 8,7 cu soluție tampon $NH_3-NH_4Cl$ în metanol [4].

După cum se vede din figura 1 înlocuirea apei cu metanol în proporție de 90% în condiții comparabile de pH, conduce la mărirea absorbanței (curba 5).

### Influența cantității de reactiv

Pentru a stabili influența cantității de reactiv asupra formării compusului Fe(III)—acid gallic s-au preparat soluții la balon cotat de 25 ml care conțineau aceeași cantitate de ioni $Fe^{3+}$ (0,2 ml soluție $5{,}06 \cdot 10^{-4}$ g/ml) și cantități variabile de acid gallic (volume diferite de soluție $10^{-2}$M) la pH = 8.

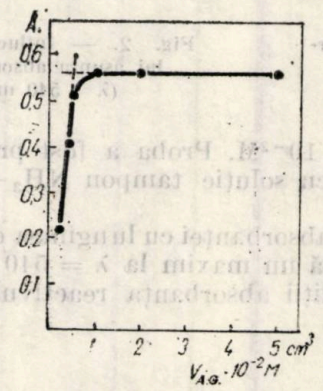



Fig. 3. Influența cantității de acid gallic asupra absorbanței, în soluție apoasă.

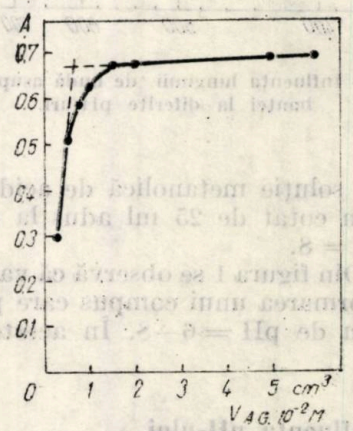



Fig. 4. — Influența cantității de acid gallic asupra absorbanței în soluție metanolică.

Din figura 3 se vede că, atunci cînd se modifică concentrația reactivului păstrîndu-se însă constantă concentrația în ioni $Fe^{3+}$, absorbanța

soluției crește simțitor pînă la raportul $Fe^{3+}$—acid gallic = 1/2 după care rămîne constantă.

Pentru a favoriza deplasarea echilibrului de reacție spre formarea combinației complexe s-a lucrat cu un exces de reactiv, astfel încît raportul $Fe^{3+}/R$ să fie 1/8.

Pentru a stabili influența cantității de reactiv asupra aceluiași sistem de reacție în soluție metanolică, s-au preparat la balon cotat de 25 ml soluții ce conțineau aceeași cantitate de ioni $Fe^{3+}$ și cantități diferite de acid gallic; pH-ul a fost adus la valoarea 8,7 cu soluție tampon $NH_3—NH_4Cl$ în soluție metanolică.

S-a adăugat metanol pentru a obține o concentrație finală de 90%. Din figura 4 se observă aceeași dependență a absorbanței de cantitatea de reactiv, observată și în soluția apoasă.

### Influența concentrației ionilor de $Fe^{3+}$

Pentru a trasa curba absorbanță-concentrația ionului $Fe^{3+}$ s-a măsurat absorbanța unor soluții conținînd cantități diferite de ioni $Fe^{3+}$ și 2 ml acid gallic $10^{-2}$M la pH = 8, în soluție apoasă și pH* = 8,7 în soluție metanolică.

Dreptele obținute, ce trec prin origine, reprezentate în figura 5 demonstrează verificarea legii Lambert-Beer, pentru limitele de concen-

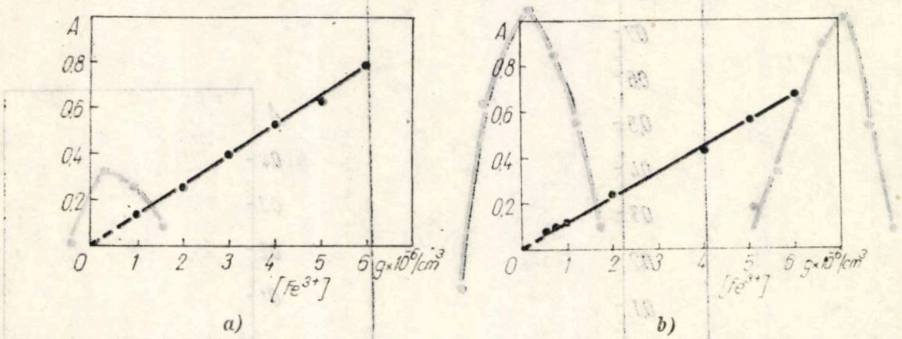



Fig. 5. — Influența concentrației de $Fe^{3+}$ asupra absorbanței: a. soluție apoase; b. soluții 90% metanol.

trație 0,5 μg/cm³—12 μg/cm³ sensibilitatea metodei exprimată prin coeficientul molar de absorbție (ε) este de 6 000 în soluție apoasă (fig. 5a) și 7 000 cînd se lucrează în soluție 90% metanol (fig. 5b).

### Stabilirea compoziției compusului

Pentru stabilirea compoziției compusului format între ionul $Fe^{3+}$ și acidul gallic s-a determinat raportul de combinare al reactanților, atît prin titrare spectrofotometrică, cît și prin metoda variațiilor continue a lui Job.

Pentru realizarea titrării spectrofotometrice s-a măsurat absorbanța unor soluții ce conțineau cantități cunoscute din ionul $Fe^{3+}$ și acid gallic

în diferite proporții, la pH = 8 în soluție apoasă și respectiv pH* = 8,7 în soluție metanolică.

Compoziția soluțiilor este prezentată în tabelele 1 și 2, iar curbele Job în fig. 6 a și b.

*Tabelul 1*

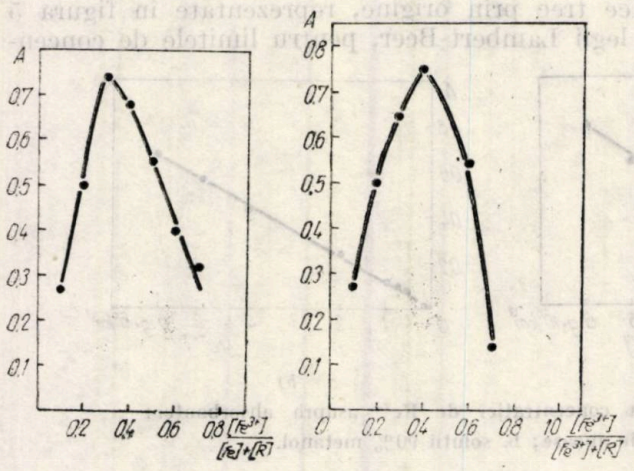
**Rezultatele titrării spectrofotometrice în soluții apoase**

| Soluție $Fe^{3+}$ ml | Soluție acid gallic ml | A = 540 |
|---|---|---|
| 0,1 | 0,9 | 0,27 |
| 0,2 | 0,8 | 0,50 |
| 0,3 | 0,7 | 0,74 |
| 0,4 | 0,6 | 0,68 |
| 0,5 | 0,5 | 0,55 |
| 0,6 | 0,4 | 0,40 |
| 0,7 | 0,3 | 0,34 |

*Tabelul 2*

**Rezultatele titrării spectrofotometrice în soluție 90% metanol**

| Soluție $Fe^{3+}$ ml | Soluție acid gallic ml | A = 540 |
|---|---|---|
| 0,1 | 0,9 | 0,275 |
| 0,2 | 0,8 | 0,5 |
| 0,3 | 0,7 | 0,645 |
| 0,4 | 0,6 | 0,75 |
| 0,5 | 0,5 | 0,62 |
| 0,6 | 0,4 | 0,54 |
| 0,7 | 0,3 | 0,14 |




*a)* *b)*

Fig. 6. — Curbe de variație continuă Job: a. soluții apoase; b. soluții 90 % metanol.

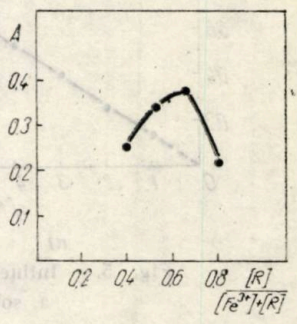



Fig. 7. — Curba de variație a absorbanței obținută prin metoda seriei de soluții neizomolare.

Ambele metode folosite au condus la același rezultat: în reacția dintre ionul $Fe^{3+}$ și acidul gallic se formează o combinație complexă în care raportul stoechiometric de combinare a reactanților este $Fe^{3+}/R = 1/2$ (fi . 6a). În soluție 90% metanol același raport este de 1/1,5 (fig. 6b).

Constantele de instabilitate ale combinației complexe formate în soluție apoasă la pH = 8, a fost determinată prin metoda seriei de soluții neizomolare. Din figura 7 a fost determinată fracția molară a reactivului pentru absorbanța maximă, care introdusă în relația lui Job de calculare a constantei de instabilitate, a condus la următorul rezultat: $K = 6{,}25 \cdot 10^{-6}$

## Concluzii

Acidul gallic poate fi folosit pentru determinarea spectrofotometrică a fierului(III) aflat în concentrații de 0,5—12 $\mu g/cm^3$ la $\lambda = 540$ nm. Coeficientul molar de absorbție are valoarea 6 000 în soluție apoasă și crește la 7 000 în soluție metanolică 90%.

Deoarece pH-ul influențează valoarea absorbanței este indicat să se lucreze cu soluții tampon în domeniul de pH 6—8.

Rezultatele experimentale obținute indică formarea în aceste condiții a unui compus Fe(III)—acid gallic cu raport de combinare 1/2 și constanta de instabilitate de $6 \cdot 10^{-6}$.

BIBLIOGRAFIE

1. *Gmelins*, Handbuch der anorganischen Chemie, Nr. 59, vol. B, p. 549.
2. *L. Vlădescu, C. Grosariu*, Rev. Chim. (Buc.), *32*, (12) 1202 (1981).
3. *S. Ya. Shnaiderman*, Chem. Abstr., *54*, 24568 (1960).
4. *C. Luca, O. Enea*, „Determinarea constantelor analitice. Metode electrometrice și optice". Ed. didactică și pedagogică. București, 1971, p. 399.

**Spectrophotometric Study of the System Fe(III)-Gallic Acid.**

Working conditions for the utilization of Gallic acid in spectrophotometric determination of iron were established and the data concerning composition and structure of the complex combinations formed in aqueous and methanolic solutions, were obtained in this paper.

C.Z. :668.8.667.212

# COLORANȚI DERIVAȚI DE LA ACIDUL 3, 4, 9, 10-PERILENTETRACARBOXILIC

I. SEBE, LILIANA PREOTEASA, D. IONESCU *

Lucrarea descrie rezultatele cercetării experimentale privind sinteza a 13 noi coloranți derivați de la acidul 3, 4, 9, 10-perilentetracarboxilic. Sînt prezentate analizele spectrale și tinctoriale ale noilor coloranți obținuți.

Acidul 3, 4, 9, 10-perilentetracarboxilic cu structura I, se obține prin oxidarea acenaftenului [1, 2], amonoliza acidului naftalic rezultat la oxidare și topirea alcalină a naftalimidei obținute la amonoliză. Literatura de specialitate mai menționează obținerea acidului 3, 4, 9, 10-perilentetracarboxilic prin oxidarea derivaților nitrilici ai perilenului [3], oxidarea în topitură alcalină sau în mediu alcalin și solvent a perinaftindanonei [4, 5] și oxidarea 3, 4-diaminoperopirenchinonei.

Prin condensarea acidului 3, 4, 9, 10-perilentetracarboxilic cu amine aromatice și alifatice s-au obținut o serie de coloranți [6—10] ce se disting printr-o excelentă rezistență la lumină și spălare, stabilitate termică, insolubilitate în apă și o solubilitate foarte redusă mergînd pînă la insolubilitate în solvenți organici.

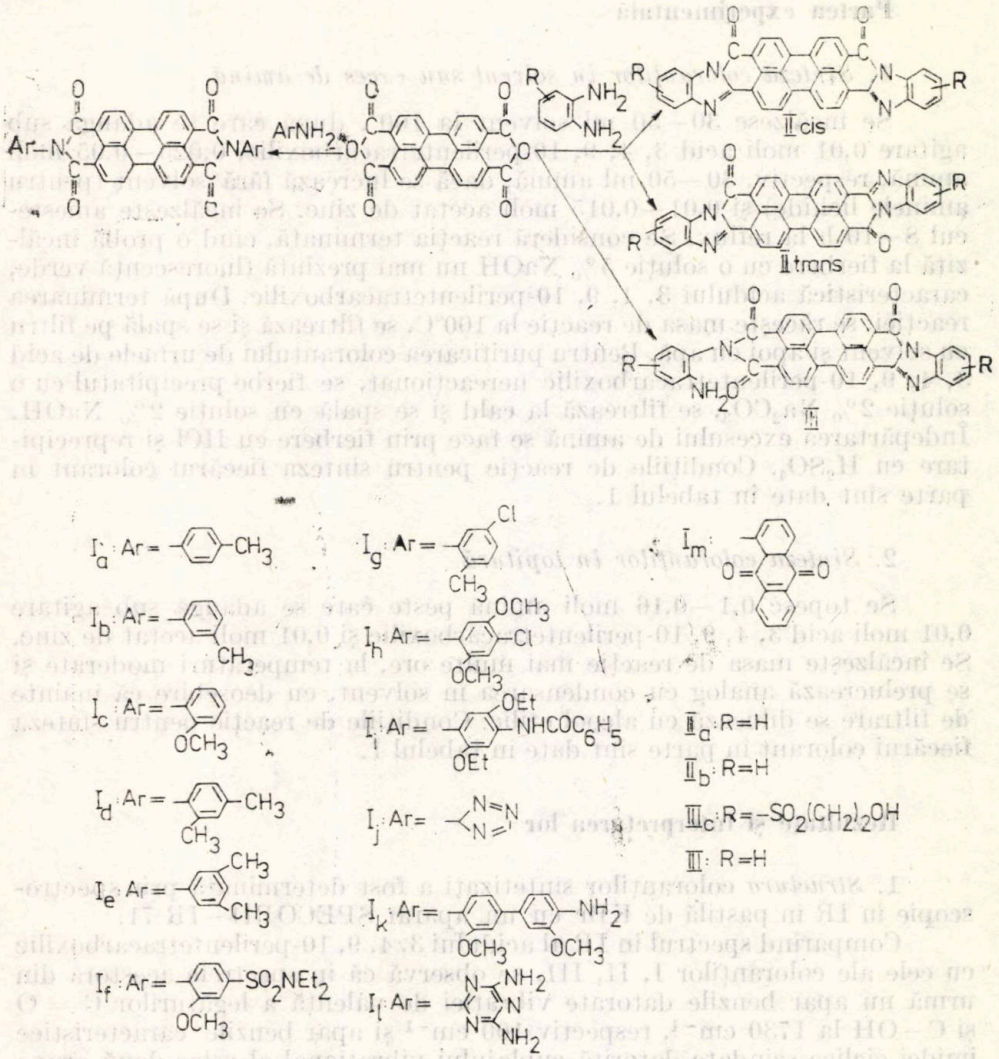
Acești coloranți pot fi folosiți drept coloranți de cadă pentru fibrele vegetale, la vopsirea în masă a materialelor textile termoplastice (polistiren, PVC), termorigide (rășini poliesterice și alchidice) și termoplastice. De asemenea, pot fi utilizate ca pigmenți pentru lacuri, emailuri, cerneluri tipografice și cerneluri de pictură.

Această clasă de coloranți acoperă o gamă largă de culori, de la oranj-roșu-bordo, pînă la albastru violet.

În vederea extinderii gamei de coloranți derivați de la acidul 3, 4, 9, 10-perilentetracarboxilic, în lucrare s-a urmărit sinteza a noi coloranți cu rezistență mare la lumină și solvenți. Pentru obținerea coloranților roșii s-au condensat, cu acidul 3, 4, 9, 10-perilentetracarboxilic, amine de tipul anilinei substituite în nucleu cu una și două grupe alchil sau alcoxi, pentru obținerea coloranților portocalii, arilide, aminoheterociclii cu azot, p, p'-diaminobenzidină substituită, baza ITR, KB, iar pentru gama violetului s-a utilizat 0-fenilendiamină și derivații ei substituiți în nucleu. Coloranții sintetizați sînt prezentați în schema 1.

---

* Șef lucrări dr.; Ing.; Cercet. dr., Catedra chimie organică



Schema 1

Condițiile în care se desfășoară condensarea acidului 3, 4, 9, 10-perilentetracarboxilic cu aminele menționate depinde de tipul aminei. Astfel, cu aminele lichide reacția se efectuează în exces de amină, excesul jucînd rol de solvent de reacție, iar cu aminele solide reacția decurge fie în exces de amină, în topitură, fie în solvenți cu puncte de fierbere ridicate (nitrobenzen, o-diclorbenzen, 1, 4, 6-triclorbenzen, chinolină). Reacțiile de condensare au loc în prezența acetatului de zinc la temperaturi optime între 180° și 230°. Stabilirea condițiilor optime de reacție s-a făcut prin varierea raportului reactanților, a timpului de reacție, a temperaturii și a mediului de reacție.

## Partea experimentală

1. *Sinteza coloranților în solvent sau exces de amină*

Se încălzesc 30—50 ml solvent la 100°, după care se adaugă sub agitare 0,01 moli acid 3, 4, 9, 10-perilentetracarboxilic, 0,025—0,05 moli amină, respectiv, 30—50 ml amină, dacă se lucrează fără solvent (pentru aminele lichide) și 0,01—0,015 moli acetat de zinc. Se încălzește amestecul 8—10 h la reflux. Se consideră reacția terminată, cînd o probă încălzită la fierbere cu o soluție 5% NaOH nu mai prezintă fluorescență verde, caracteristică acidului 3, 4, 9, 10-perilentetracarboxilic. După terminarea reacției, se răcește masa de reacție la 100°C, se filtrează și se spală pe filtru cu solvent și apoi cu apă. Pentru purificarea colorantului de urmele de acid 3, 4, 9, 10-perilentetracarboxilic nereacționat, se fierbe precipitatul cu o soluție 2% $Na_2CO_3$, se filtrează la cald și se spală cu soluție 2% NaOH. Îndepărtarea excesului de amină se face prin fierbere cu HCl și reprecipitare cu $H_2SO_4$. Condițiile de reacție pentru sinteza fiecărui colorant în parte sînt date în tabelul 1.

2. *Sinteza coloranților în topitură*

Se topesc 0,1—0,16 moli amină peste care se adaugă sub agitare 0,01 moli acid 3, 4, 9, 10-perilentetracarboxilic și 0,01 moli acetat de zinc. Se încălzește masa de reacție mai multe ore, la temperaturi moderate și se prelucrează analog cu condensarea în solvent, cu deosebire că înainte de filtrare se diluează cu alcool etilic. Condițiile de reacție pentru sinteza fiecărui colorant în parte sînt date în tabelul 1.

## Rezultate și interpretarea lor

1. *Structura* coloranților sintetizați a fost determinată prin spectroscopie în IR în pastilă de KBr cu un aparat SPECORD—IR 71.

Comparînd spectrul în IR al acidului 3, 4, 9, 10-perilentetracarboxilic cu cele ale coloranților I, II, III, se observă că în spectrele acestora din urmă nu apar benzile datorate vibrației de valență a legăturilor C = O și C—OH la 1730 $cm^{-1}$, respectiv 100 $cm^{-1}$ și apar benzile caracteristice imidei ciclice scindate datorită cuplajului vibrațional al celor două grupe carbonil în două benzi la 1700 $cm^{-1}$ ($\nu_{C=O}$ sim) și 1665 $cm^{-1}$ ($\nu_{C=O}$ asim).

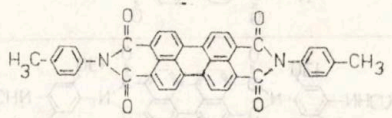
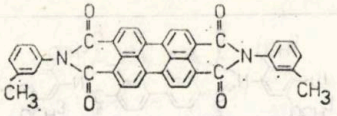
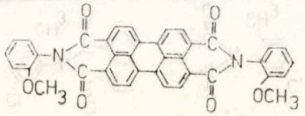
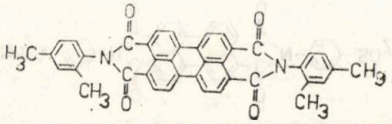
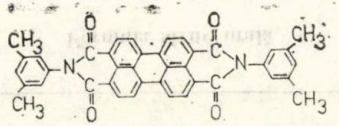
Datorită insolubilității coloranților în apă și solvenți organici, nu a fost posibilă efectuarea altor analize spectrale.

2. *Analiza tinctorială*

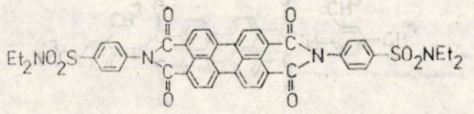
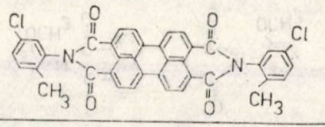
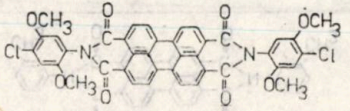
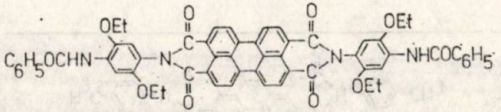
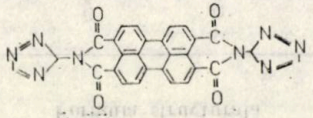
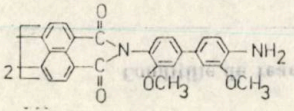
Calitățile tinctoriale ale coloranților au fost verificate prin vopsiri pe bumbac, utilizînd metoda IW, bazată pe proprietatea lor de a se reduce cu hidrosulfit în mediu alcalin, la forme „leuco" solubile în apă și cu o viteză mai mare de migrare în fibră. Ulterior materialul vopsit a fost expus la aer pentru regenerarea structurii colorantului prin oxidare. Culoarea căzii variază de la caz la caz, de la roșu violaceu la albastru-violet.

*Tabelul 1*

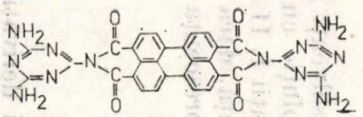
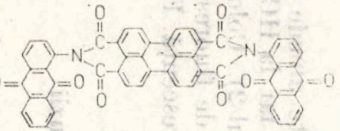
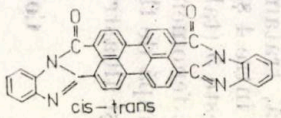
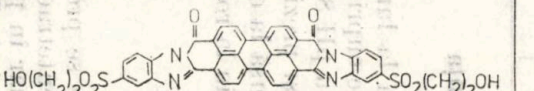
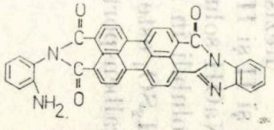
**Condițiile de reacție, randamentul și culoarea coloranților I a—m, II a, b, c și III**

| Nr. | Formula structurală | Raport molar | Mediu de reacție | Temperatură °C | Timp (h) | Rand. % | Culoarea colorantului |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| I a |  | 1 :2,5<br>1 :3<br>1 :3,5<br>1 :16 | 1,4,6 $C_6H_3Cl_3$<br>1,4,6 $C_6H_3Cl_3$<br>1,4,6 $C_6H_3Cl_3$<br>topitură | 200<br>200<br>200<br>180 | 8<br>8<br>8<br>5 | 61,8<br>74,5<br>95,3<br>80 | roșu |
| I b |  | 1 :50<br>1 :3,5<br>1 :3,5 | exces amină<br>1,4,6 $C_6H_3Cl_3$<br>o—$C_6H_4Cl_2$ | 190—200<br>200<br>180 | 8<br>8<br>8 | 88<br>94<br>90,5 | roșu |
| I c |  | 1 :50<br>1 :3,5<br>1 :3,5<br>1 :3,5 | exces amină<br>1,4,6 $C_6H_3Cl_3$<br>1,4,6 $C_6H_3Cl_3$<br>1,4,6 $C_6G_3Cl_3$ | 205—210<br>210<br>210<br>210 | 8<br>6<br>8<br>10 | 65<br>76<br>87<br>88 | violet închis |
| I d |  | 1 :4<br>1 :50 | 1,4,6 $C_6H_3Cl_3$<br>exces amină | 210<br>190—200 | 8<br>8 | 85<br>82 | roșu strălucitor |
| I e |  | 1 :50<br>1 :3<br>1 :3,5<br>1 :4 | exces amină<br>1,4,6 $C_6H_3Cl_3$<br>1,4,6 $C_6H_3Cl_3$<br>1,4,6 $C_6H_3Cl_3$ | 160<br>210<br>210<br>210 | 8<br>8<br>8<br>8 | 84<br>83,2<br>85<br>87,5 | bordo |

*Tabelul 1* (continuare)

| Nr. | Formula structurală | Raport molar | Mediu de reacţie | Temperatură °C | Timp (h) | Rand. % | Culoarea colorantului |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| I f |  | 1 :10 | topitură | 200 | 5 | — | oranj |
| | | 1 :16 | topitură | 120 | 5 | 73 | |
| | | 1 :4 | $CH_3COOH$ glacial | 120 | 8 | 46,85 | |
| | | 1 :4 | o—$C_6H_4Cl_2$ | 180 | 8 | 74,5 | |
| I g |  | 1 :16 | topitură | 180 | 5 | — | oranj |
| | | 1 :4 | $CH_3COOH$ glacial | 120 | 8 | 41 | |
| | | 1 :4 | o—$C_6H_4Cl_2$ | 175 | 8 | 62,5 | |
| I h |  | 1 :10 | topitură | 180 | 5 | — | roşu |
| | | 1 :4 | 1,4,6—$C_6H_3Cl_3$ | 210 | 8 | 75 | |
| | | 1 :4 | chinolină | 230—235 | 8 | 77,5 | |
| I i |  | 1 :5 | o—$C_6H_4Cl_2$ | 170—175 | 8 | 50 | oranj |
| | | 1 :5 | 1,4,6—$C_6H_3Cl_3$ | 200 | 8 | 55 | |
| | | 1 :4,5 | 1,4,6—$C_6H_3Cl_3$ | 200 | 8 | 53,5 | |
| I j |  | 1 :5 | $CH_3COOH$ glacial | 120 | 8 | 76,8 | oranj |
| | | 1 :5 | o—$C_6H_4Cl_2$ | 180 | 8 | 79 | |
| | | 1 :5 | 1,4,6—$C_6H_3Cl_3$ | 180 | 8 | 81,5 | |
| I k |  | 1 :5 | $CH_3COOH$ glacial | 120 | 8 | 51 | oranj |
| | | 1 :5 | 1,4,6—$C_6H_3Cl_3$ | 200 | 8 | 85,5 | |
| | | 1 :4,5 | 1,4,6—$C_6H_3Cl_3$ | 200 | 8 | 83 | |

*Tabelul 1* (continuare)

| Nr. | Formula structurală | Raport molar | Mediu de reacție | Temperatură °C | Timp (h) | Rand. % | Culoarea colorantului |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| I l |  | 1 :16<br>1 :4 | topitură<br>1,4,6—$C_6H_3Cl_3$ | 130—140<br>200 | 5<br>8 | 82,5<br>84 | roșu-brun |
| I m |  | 1 :2,5 | 1,4,6—$C_6H_3Cl_3$ | 210 | 8 | 95 | albastru |
| II a,b |  | 1 :16<br>1 :3<br>1 :4 | topitură<br>1,4,6—$C_6H_3Cl_3$<br>$CH_3COOH$ | 160<br>200<br>120 | 5<br>18<br>18 | —<br>97,5<br>93 | violet<br>închis |
| II c |  | 1 :4 | $CH_3COOH$ glicol | 120 | 18 | 91,5 | violet |
| III |  | 1 :4 | $CH_3COOH$ glicol | 120 | 8 | 86,3 | albastru |

Reducerea s-a făcut în flotă lungă (1 g colorant la 100 ml apă), ceilalți parametri ai vopsirii fiind:

— concentrația colorantului 5 g/100 g suport
— raport de flotă 1/40
— temperatura 45—90°
— timpul 15—60 minute

În tabelul 2 se prezintă culoarea mostrelor vopsite, culoarea căzii și rezistențele.

*Tabelul 2*

| Colorant Nr. | Culoarea mostrei vopsite | Culoarea căzii | Rezistențe | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | Lumină | Apă rece | Spălat la 40° | pH 5,5 | pH 8,5 |
| I a | roșu | roșu-violaceu | 6—5 | 5/5/5 | 5/4—5/4—5 | 5 | 5 |
| I b | roșu | roșu-violaceu | 6 | 5/5/5 | 5/4—5/4—5 | 5 | 4 |
| I c | vișiniu | albastru-violaceu | 5—6 | 5/5/5 | 5/5/5 | 5 | 5 |
| I d | roșu | roșu-violaceu | 6 | 5/4—5/5 | 5/5/5 | 5 | 5 |
| I e | bordo | roșu-violaceu | 6 | 5/5/5 | 5/5/5 | 5 | 5 |
| I f | oranj | roșu-violaceu | 5—6 | 5/5/5 | 5/5/4 | 5 | 4 |
| I g | oranj | roșu-violaceu | 5 | 5/4—5/5 | 5/5/5 | 5 | 5 |
| I h | oranj | roșu-violaceu | 5 | 5/4—5/4—5 | 5/4—5/4 | 5 | 5 |
| I i | oranj | roșu-violaceu | 5—6 | 5/4—5/4—5 | 5/5/5 | 5 | 4 |
| I j | roșu-brun | roșu-violaceu | 5—6 | 5/5/5 | 5/5/4—5 | 5 | 5 |
| I k | oranj | roșu-violaceu | 5—6 | 5/5/5 | 5/5/5 | 5 | 5 |
| I l | roșu-brun | roșu-violaceu | 6 | 5/4—5/5 | 5/5/5 | 5 | 5 |
| I m | albastru | albastru-violaceu | 5 | 5/4—5/5 | 5/5/5 | 5 | 5 |
| II a,b | violet închis | albastru-violaceu | 5—6 | 5/5/5 | 5/5/5 | 5 | 5 |
| II c | violet | albastru-violaceu | 6 | 5/4—5/5 | 5/5/5 | 5 | 5 |
| III | violet | albastru-violaceu | 6 | 5/5/5 | 5/5/5 | 5 | 5 |

### 3. Rezistența

Rezistența la lumină, tratamente umede și solvenți a coloranților I și II și III este cuprinsă între 4 și 6, iar la HCl soluție cu pH 5,5 și la NaOH soluție cu pH 8,5 este 5 (tabelul 2). Coloranții I, II și III sînt insolubili în apă și prezintă fenomenul de fluorescență, dacă soluția lor în $H_2SO_4$ este expusă la o lampă de fluorescență. Fluorescența variază de la galben-portocaliu la roșu și albastru.

## Concluzii

În lucrare se prezintă sinteza a 13 coloranți derivați de la acidul 3, 4, 9, 10-perilentetracarboxilic, nemenționați în literatură și a 2 coloranți menționați sumar în patente. S-a determinat structura acestor coloranți prin spectroscopie în IR și s-au verificat calitățile tinctoriale prin vopsire pe bumbac. Coloranții I, II și III prezintă rezistențe bune și pot fi aplicați în producție.

BIBLIOGRAFIE

1. *A. E. Porai-Koshits, I. S. Pavlushenko*, J. Gen. Chem. (U.S.S.R.) 17, 1739—51 (1947)
2. *H. Graehe, S. Gfeller*, Ber. 25, 653 (1895)
3. * * * Friedlender, 14, 483 (1926)
4. * * * Friedlender, 12, 496 (1913)
5. * * * Friedlender, 14, 485 (1926)
6. *Z. Janklowski, Z. Nicwiadowski*, Pat. polonez, 77.304, 31 iulie, 1975
7. *F. Graser*, Patent german, 2.451.780, 16 februarie, 1976
8. *W. Fabian, F. Graser*, Patent german, 2.451.784, 13 mai, 1976.
9. *F. Graser*, Patent german, 2.451.782, 13 mai, 1976
10. *B. Petit*, Patent francez, 2.237.922, 14 februarie, 1975.

**Dyes Derived from 3, 4, 9, 10-Perilentetracarboxylic Acid**

**The paper presents results of experimental research with the purpose of synthetising 13 new dyes derived from the 3, 4, 9, 10-perilentetracarboxylical acid. Spectral and tinctorial analyses of the new obtained compounds are also presented.**

C.Z. :543.54 :547.539.2

# CONTRIBUȚII LA CHIMIA CICLOFOSFAZENELOR. II. EFECTUL UNOR CATALIZATORI ASUPRA REACȚIEI DE AMONOLIZĂ A PENTACLORURII DE FOSFOR

CONSTANȚA GHEORGHIU, M. CHIRCA, E. CHIRU *

Efectul catalitic a diverse substanțe ($H_2O$, Mg, $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, Al, $AlCl_3$ anh., $AlCl_3 \cdot 6H_2O$, $Co_2Cl \cdot 6H_2O$) asupra sintezei clorociclofosfazenelor prin reacția de amonoliză a $PCl_5$ a fost studiat urmărind desfășurarea reacției prin analiză gaz-cromatografică. Catalizatorul optim este $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, care determină creșterea vitezei de reacție de aproximativ trei ori și are o selectivitate ridicată pentru hexaclorociclotrifosfazenă, $(NPCl_2)_3$. Mecanismul de reacție a fost completat prin identificarea precursorului direct al trimerului ciclic ca fiind clorura liniară a decaclorotetrafosfazatrienei, $[Cl(Cl_2PN)_3PCl_3]Cl$.

Reacția de amonoliză a pentaclorurii de fosfor este principala cale de obținere a clorociclofosfazenelor, $(Cl_2PN)_n$, $n \geqslant 3$, care sînt derivații de bază în chimia ciclofosfazenelor. În nota precedentă [1] au fost prezentate rezultatele obținute în sinteza clorociclofosfazenelor prin aplicarea unui experiment factorial în vederea studierii modificărilor de ordin calitativ ce se pot introduce în reacția de amonoliză a $PCl_5$. S-a arătat astfel că folosirea $NH_4Cl$ preparată *in situ* conduce atît la scurtarea duratelor, cît și la creșterea randamentelor sintezelor. Adăugarea treptată a $PCl_5$ la amestecul de reacție produce creșterea accentuată a randamentului în clorociclofosfazene. Utilizarea ca solvent a *sim*-tetracloretanului conduce la durate mai scurte de sinteză decît monoclorbenzenul, dar randamentele în clorociclofosfazene nu sînt influențate semnificativ.

Un factor care poate juca un rol important în reducerea duratei de sinteză și în dirijarea distribuției clorociclofosfazenelor spre oligomerii inferiori, care prezintă mai mare interes practic, este utilizarea catalizatorilor. În acest scop au fost testați diferiți compuși, cum sînt : $H_2SO_4$, $Ca(OH)_2$, $MgSO_4 \cdot H_2O$ [2]; piridina [3]; compuși de tipul $PAX_3$, unde A = O, S și X = Cl, Br [4]. Cea mai bună activitate catalitică în reacția de amonoliză a $PCl_5$ au dovedit-o însă metalele și clorurile metalice [5—7], o sistematizare a acestora fiind prezentată în figura 1.

Selectarea catalizatorului optim pentru sinteza clorociclofosfazenelor, exclusiv pe baza datelor de literatură, este dificilă, atît datorită varietății modurilor de sinteză, analiză și prezentare a rezultatelor în diverse lucrări,

* Prof. Dr. Doc. ; Cercetător chim., Centrul de Chimie fizică ; Chimist, Întreprinderea „Policolor" București

cît și datorită unor limite legate de urmărirea doar a unora din efectele catalizatorilor (reducerea duratei de sinteză [5, 6], creșterea randamentului în hexaclorociclotrifosfazenă [7]), fără a stabili efectele globale ale acestora.

În aceste condiții ne-am propus elaborarea unei metodologii de lucru care să permită obținerea de informații detaliate privind randamentele

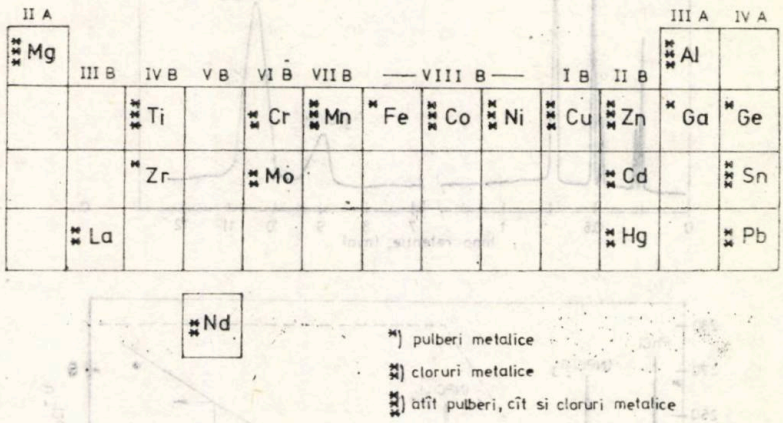



Fig. 1. — Metale și cloruri metalice testate drept catalizatori în reacția de amonoliză a $PCl_5$.

sintezei, atît în timpul desfășurării, cît și după încheierea reacțiilor de amonoliză ale $PCl_5$, efectuate în prezența catalizatorilor. Această metodologie s-a bazat pe analiza periodică a amestecului de reacție prin cromatografie în fază gazoasă. Analiza gaz-cromatografică în regim izoterm a permis stabilirea concentrațiilor $PCl_5$ și a hexaclorociclotrifosfazenei, $(NPCl_2)_3$, iar analiza cu programare de temperatură a permis detectarea clorociclofosfazenelor superioare, (figura 2), a căror picuri au fost atribuite pe baza corelației liniare ce există între timpul de retenție și numărul unităților monomere fosfazenice [8].

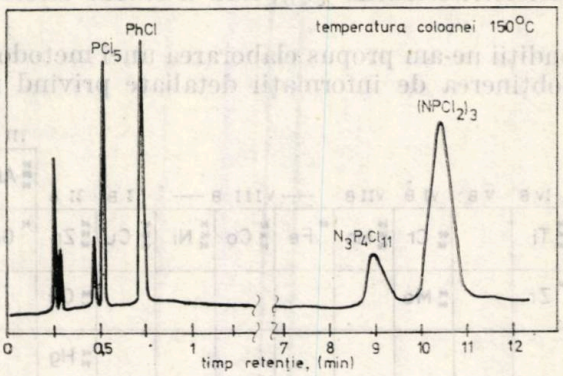
Analizele gaz-cromatografice au fost completate cu măsurarea periodică a acidului clorhidric degajat din reacție și cu măsurarea în final a cantității de $NH_4Cl$ reacționate, în acest fel fiind urmărită evoluția în timp atît a reactanților, cît și a produșilor reacției de amonoliză a pentaclorurii de fosfor :

$$PCl_5 + NH_4Cl \rightarrow 1/n\ (NPCl_2)_n + 4\ HCl \qquad (1)$$

$n \geq 3$

În acest mod a fost studiat efectul catalitic asupra reacției de amonoliză a $PCl_5$ a unor substanțe din diverse clase : apa, pulberi metalice (Mg ; Al), cloruri metalice anhidre sau cristalohidrați ($MgCl_2 \cdot 6H_2O$ ; $AlCl_3$ anh. ; $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ ; $CoCl_2 \cdot 6H_2O$). Ca reacție de referință a fost aleasă sinteza efectuată în absența catalizatorului și în condițiile dovedite cele mai puțin propice în experimentul factorial, respectiv utilizarea ca sol-

vent a monoclorbenzenului (PhCl), folosirea $NH_4Cl$ măcinată la o granulație sub 63 μ și adăugarea totală a $PCl_5$ la începutul sintezei.



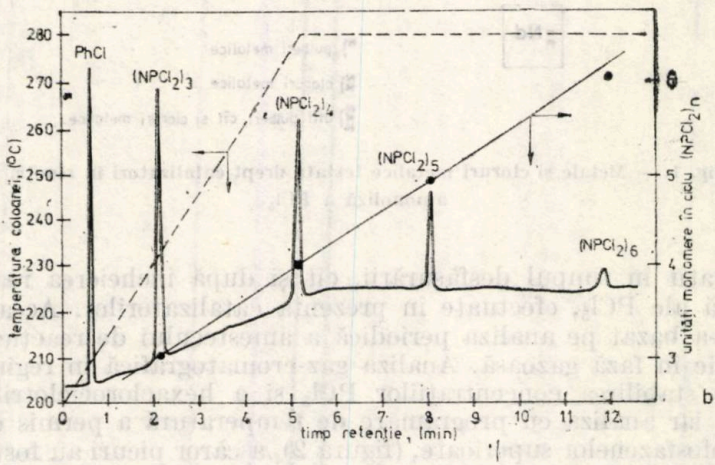




Fig. 2. — Analiza gaz-cromatografică izotermă (a) și cu programare de temperatură (b), a amestecului de reacție în timpul amonolizei $PCl_5$.

## Partea experimentală

Reacțiile de amonoliză a $PCl_5$ au fost efectuate la o scară 20 mmolar (raport molar $PCl_5/NH_4Cl = 1/1$), utilizînd ca solvent PhCl (raport ml PhCl/mmol $PCl_5 = 2,5/1$). S-a folosit $NH_4Cl$ cu o granulație sub 63 μ, uscată timp de o oră, la 105°C, înaintea sintezei. Catalizatorii au fost adăugați în cantitate de 2 mmoli, cu excepția apei, adăugată în cantitate de 12 mmoli.

Momentul de începere a sintezei a fost considerat cel al adăugării soluției fierbinți de $PCl_5$ la amestecul de reacție, adus la temperatura de reflux. Reacțiile au fost urmărite pe durate de minimum 3 ore.

Periodic, din amestecul de reacție au fost luate probe de 0,5 ml soluție, care au fost analizate gaz-cromatografic. Analiza s-a efectuat pe

un cromatograf de gaze Carlo Erba, prevăzut cu detector de conductibilitate termică. S-a utilizat o coloană de sticlă de 1,5 m cu Ø 4 mm, avînd ca fază staționară 20% ulei metilsiliconic SE—30 depus pe Chromosorb W 60/80 mesh. Hidrogenul folosit ca gaz purtător a avut un debit de 60 ml/min. Temperatura coloanei pentru analiza în regim izoterm a fost de 150°C, iar programarea de temperatură s-a făcut pe domeniul 200—280°C cu o viteză de încălzire de 15°/min. Concentrația hexaclorociclotrifosfazenei, $(NPCl_2)_3$, a fost determinată prin stabilirea dreptei de etalonare, folosind $(NPCl_2)_3$ preparată în laborator, iar concentrația omologilor superiori, $(NPCl_2)_n$, $n \geqslant 4$, s-a stabilit prin metoda normării ariilor.

Cantitatea de HCl degajat din reacție a fost stabilită prin absorbția în soluții titrate de NaOH ln, iar reziduul insolubil în PhCl, format în principal din $NH_4Cl$ nereacționată, a dat încă o măsură pentru randamentul total al reacției.

## Rezultate și discuții

Aplicarea metodologiei de lucru descrise a permis obținerea pentru fiecare sinteză, efectuată în absența sau în prezența catalizatorilor, a unei serii de date de tipul celor prezentate în figura 3, din care se pot calcula atît randamentul total al reacției (prin medierea valorilor obținute pentru $PCl_5$ consumată, HCl degajat și $NH_4Cl$ reacționată — conform ecuației stoechiometrice (1) —), cît și randamentele în clorociclofosfazene $(NPCl_2)_n$, $n = 3—6$.

Principalul avantaj al urmăririi reacțiilor pe tot parcursul desfășurării lor îl constituie detectarea, în toate sintezele, a intervalelor de timp

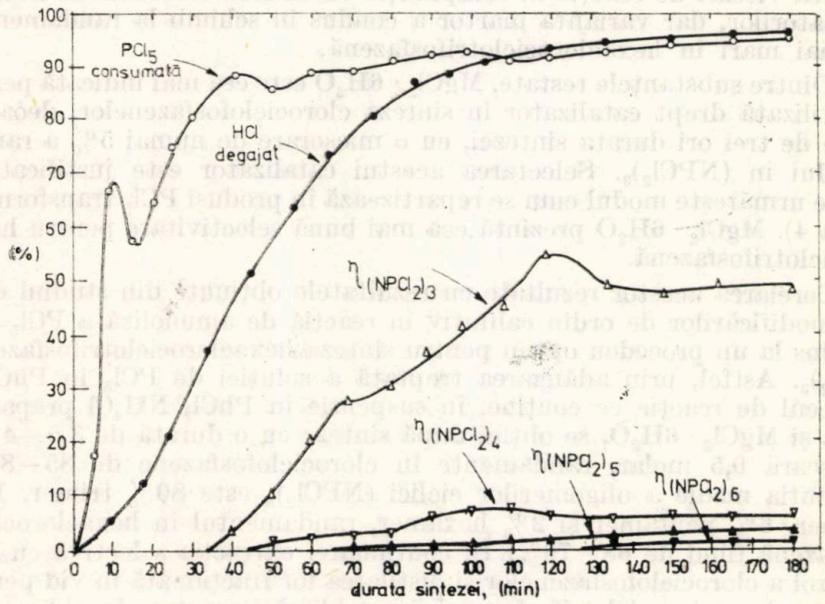



Fig. 3. — Rezultate medii obținute pentru amonoliza $PCl_5$ în PhCl în absența catalizatorilor.

în care randamentul în hexaclorociclotrifosfazenă, produsul principal, este maxim. Acestea sînt momentele optime pentru oprirea sintezelor, întrucît continuarea lor micșorează randamentul în $(NPCl_2)_3$, favorizînd stabilirea echilibrelor ciclu-ciclu sau ciclu-lanț, care consumă parțial trimerul ciclic.

Rezultatele medii obținute în cazul sintezei clorociclofosfazenelor prin amonoliza $PCl_5$ în prezența catalizatorilor sînt cumulate în tabelul 1.

*Tabelul 1*

**Sinteza clorociclofosfazenelor în prezența catalizatorilor**

| Catalizator | Randament maxim în $(NPCl_2)_3$ | | Randamente după 180 min. | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | total | ciclici | trimer | liniari |
| | (min) | (%) | (%) | (%) | (%) | (%) |
| Fără | 120 | 53,1 | 94,3 | 54,2 | 41,1 | 40,1 |
| $H_2O$ | 90 | 40,2 | 86,6 | 45,4 | 33,6 | 41,2 |
| Mg | 40 | 28,2 | 96,8 | 41,9 | 27,2 | 59,4 |
| $MgCl_2 \cdot 6H_2$ | 40 | 48,5 | 86,1 | 59,7 | 44,0 | 26,4 |
| Al | 90 | 34,6 | 96,2 | 44,0 | 35,6 | 52,2 |
| $AlCl_3$ anh. | 90 | 32,2 | 75,3 | 62,7 | 33,4 | 12,6 |
| $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ | 70 | 11,4 | 65,0 | 16,3 | 9,7 | 48,7 |
| $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ | 15 | 22,7 | 59,3 | 28,1 | 21,2 | 31,2 |

Aceste rezultate arată că toate substanțele testate au avut ca efect creșterea vitezei de reacție în comparație cu sinteza efectuată în absența catalizatorilor, dar varianta martor a condus în schimb la randamentele cele mai mari în hexaclorociclotrifosfazenă.

Dintre substanțele testate, $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ este cea mai indicată pentru a fi utilizată drept catalizator în sinteza clorociclofosfazenelor, deoarece reduce de trei ori durata sintezei, cu o micșorare de numai 5% a randamentului în $(NPCl_2)_3$. Selectarea acestui catalizator este justificată și dacă se urmărește modul cum se repartizează în produși $PCl_5$ transformată (figura 4). $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ prezintă cea mai bună selectivitate pentru hexaclorociclotrifosfazenă.

Corelarea acestor rezultate cu rezultatele obținute din studiul efectelor modificărilor de ordin calitativ în reacția de amonoliză a $PCl_5$ [1], a condus la un procedeu optim pentru sinteza hexaclorociclotrifosfazenei, $(NPCl_2)_3$. Astfel, prin adăugarea treptată a soluției de $PCl_5$ în PhCl la amestecul de reacție ce conține, în suspensie în PhCl, $NH_4Cl$ preparată *in situ* și $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, se obțin, după sinteze cu o durată de 3,5—4 ore la o scară 0,5 molar, randamente în clorociclofosfazene de 85—87%. Distribuția medie a oligomerilor ciclici $(NPCl_2)_n$ este 80% trimer, 12% tetramer, 6% pentamer și 2% hexamer, randamentul în hexaclorociclotrifosfazenă fiind de 68—70%. În continuare, extracția selectivă cu eter de petrol a clorociclofosfazenelor și distilarea lor fracționată în vid permit separarea hexaclorociclotrifosfazenei, iar sublimări repetate în vid conduc la $(NPCl_2)_3$ de puritate avansată.

Urmărirea reacției de amonoliză a $PCl_5$, pe tot parcursul desfășurării sale, prin intermediul analizei gaz-cromatografice a permis și detectarea, în amestecul de reacție, a prezenței unor intermediari în procesul de sinteză a clorociclofosfazenelor. Dintre aceștia cel mai important este compusul cu timpul de retenție de 9 min 05 s (figura 2a), deoarece variația în timp a concentrației sale în amestecul de reacție îl indică drept precursorul direct al trimerului ciclic clorofosfazenic.

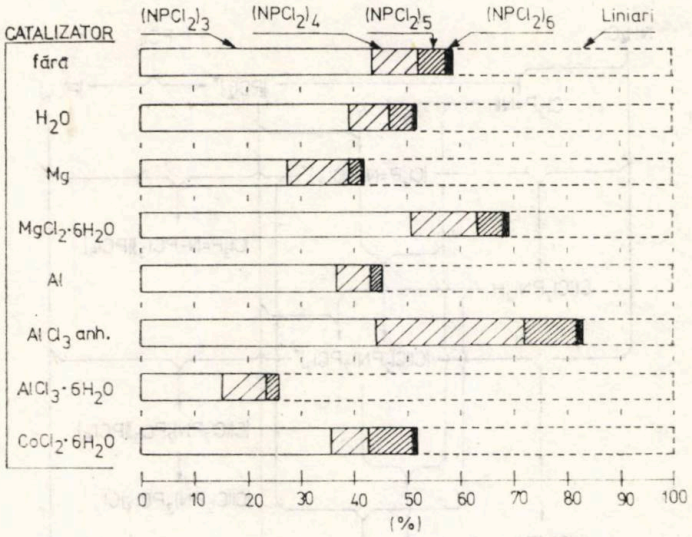



Fig. 4. — **Distribuția** $PCl_5$ transformate în clorofosfazene.

Oprirea sintezelor efectuate în absența catalizatorilor în momentul atingerii concentrației maxime a acestui derivat intermediar (minutul 30) a permis separarea lui sub forma unui compus cristalin, puternic delicvescent, a cărui analiză chimică corespunde formulei $N_3P_4Cl_{11}$.

Folosind ca mediu de reacție un amestec de monoclorbenzen și nitrobenzen (1 : 1), viteza de formare a acestui compus crește de cca. trei ori. Influența favorabilă pe care o are creșterea constantei dielectrice a solventului este o dovadă a polarității compusului obținut, care poate fi astfel identificat cu clorura decaclorotetrafosfazatrienei:

$$[Cl_3P = N-PCl_2 = N-PCl_2 = N-PCl_3]Cl.$$

Formarea hexaclorociclotrifosfazenei are loc prin ciclizarea acestui derivat liniar, cu eliminare de $PCl_5$:

$$[Cl_3P = N-PCl_2 = N-PCl_2 = N-PCl_3]\,Cl \rightarrow (NPCl_2)_3 + PCl_5 \quad (2)$$

Experimental se observă, într-adevăr, o ușoară creștere a concentrației $PCl_5$ odată cu apariția $(NPCl_2)_3$, (figura 3).

Analiza variației în timp a concentrației $PCl_5$ în amestecul de reacție, a variației raportului molar dintre $PCl_5$ consumată și HCl degajat, a

vitezei de degajare a HCl (calculată prin derivarea curbei cantității totale de HCl degajat), a variației concentrației derivatului intermediar identificat cu fosfazena liniară $N_3P_4Cl_{11}$ și analiza variației concentrațiilor clorociclofosfazenelor în amestecul de reacție au indicat o bună concordanță a mecanismului de formare a hexaclorociclotrifosfazenei, prin reacția de amonoliză a $PCl_5$ în PhCl, cu sistemul de reacții prezentat în figura 5.

Acest sistem de reacții înglobează etapele propuse pentru reacția dintre $PCl_5$ și $NH_4Cl$ efectuată în *sim*-tetracloretan [9—11], iar opțiunea

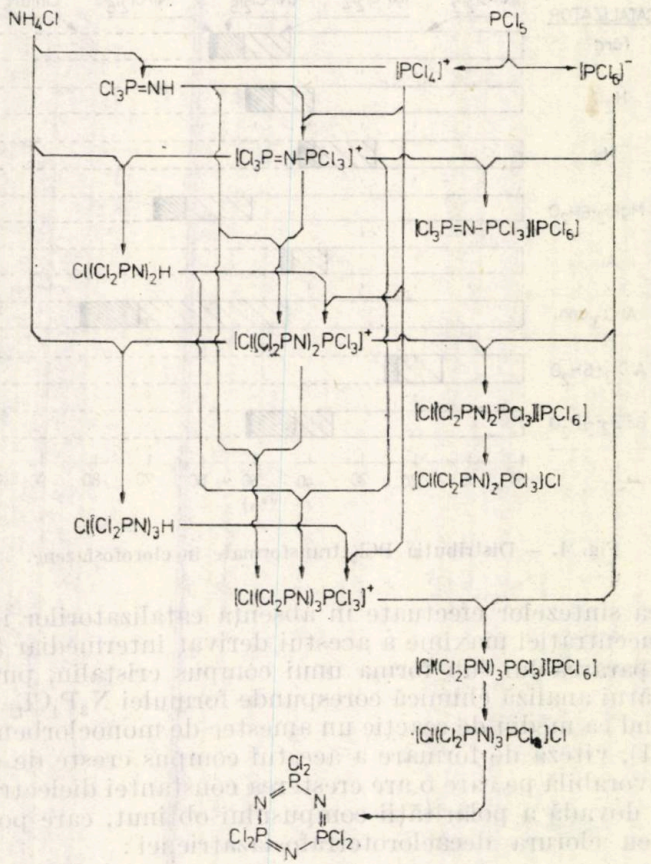



Fig. 5. — Mecanismul de obținere al $(PCl_2)_3$ prin reacția de amonoliză a $PCl_5$.

pentru formularea dată etapei de ciclizare este argumentată de identificarea și separarea derivatului liniar precursor direct al trimerului clorofosfazenic ciclic.

Detectarea și în cazul reacțiilor efectuate în prezența catalizatorilor a derivatului liniar $N_3P_3Cl_{11}$, anterior formării trimerului ciclic, sugerează faptul că acțiunea catalitică a substanțelor testate se manifestă în etapele primare ale procesului. Modul de acțiune al acestor substanțe este însă diferit. Pulberile metalice se pot clorura în mediul de reacție și apoi acțio-

nează sub această formă. Clorura de aluminiu poate acționa prin formarea aductului $[PCl_4][AlCl_4]$, facilitînd formarea în soluție a ionilor $[PCl_4]^+$. Clorura de magneziu formează probabil un complex de forma $[Mg(NH_3)_6]Cl_2$, care eliberează cu ușurință $NH_3$. Clorura de cobalt, deși conduce la vitezele cele mai mari de reacție, formează împreună cu reactanții complecși stabili, insolubili în mediul de reacție, din care cauză se obțin și cele mai scăzute randamente în clorociclofosfazene.

În concluzie, urmărirea desfășurării reacției de amonoliză a pentaclorurii de fosfor prin intermediul cromatografiei în fază gazoasă s-a dovedit utilă atît din punctul de vedere al selectării catalizatorului optim pentru sinteza clorociclofosfazenelor, cît și pentru elucidarea unor aspecte ale mecanismului formării hexaclorociclotrifosfazenei prin această reacție.

## BIBLIOGRAFIE

1. *C. Gheorghiu, M. Chirca*, Bul. Inst. Polit. București, seria Chimie-Metalurgie, *43*, 1981, p. 71
2. *J. Emsley, P. B. Udy*, Chem. Commun., *13*, 1967, p. 633
3. *S. M. Zhivukhin, V. V. Kireev, V. P. Popilin, G. S. Kolesnikov*, Zh. Neorg. Khim., *15*, 1970, p. 1229
4. *J. Emsley, P. B. Udy*, J. Chem. Soc. A, 1971, p. 768
5. *N. L. Paddock, H. T. Searle*, Brevet S.U.A. 3.407.047, 1968 — Chem. Abstr., *70*, 1969, 39397
6. *E. Kobayashi*, Brevet Japonia 71.00.805, 1971 — Chem. Abstr., *74*, 1971, 112.659
7. *R. W. Jenkins, S. Lanoux*, J. Inorg. Nucl. Chem., *32*, 1970, p. 2453
8. *S. K. Brennen*, J. Chromatogr., *57*, 1971, p. 131
9. *M. Becke-Goehring*, Forthschr. chem. Forsch., *10*, 1968, p. 207
10. *W. Lehr, M. Schwarz*, Z. anorg. allg. Chem., *363*, 1968, p. 48
11. *J. Emsley, P. B. Udy*, J. Chem. Soc. A, 1970, p. 3025

**Contributions to the Cyclophosphazenes Chemistry. II. The Effect of Some Catalysts on the Phosphorous Pentachloride Ammonolysis**

The catalytic effect of various substances ($H_2O$, Mg, $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, Al, $AlCl_3$ anh., $AlCl_3 \cdot 6H_2O$. $CoCl_2 \cdot 6H_2O$) upon the chlorocyclophosphazenes synthesis by $PCl_5$ ammonolysis was studied by continuously monitoring the reaction by gas-chromatographic analysis. The best catalyst is $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, which increases about three times the reaction rate and has a high selectivity for hexachlorocyclotriphosphazene, $(NPCl_2)_3$. The reaction mechanism was completed by identifying the direct precursor of the cyclic trimer as beeing the linear decachlorotetraphosphazatriene chloride, $[Cl(Cl_2PN)_3PCl_3]Cl$.

C.Z. :547.581.9
661.857.455

# COMBINAȚII COMPLEXE CU OXO-TRITIOFOSFAȚI

D. NEGOIU, MARIA NEGOIU *

Au fost obținute patru combinații complexe ale Cu(II), Ag(I), Pd(II) și Hg(II) cu oxo-tritiofosfatul de dodecil, de tipul $MX_2 \cdot L$ (M = Cu, Hg, Pd ; L = PO $(SC_{12}H_{25})_3$) și $MX \cdot L$ (M = Ag) unde X = $Cl^-$, $Br^-$ sau $NO_3^-$. Combinațiile respective au fost studiate prin spectre IR, analiză termică, analiză elementară etc.

Acizii tiofosforici liberi nu se cunosc. Se cunoaște totuși un număr mare de derivați organici ai acestora. Unii dintre aceștia sînt utilizați ca antioxidanți, aditivi pentru uleiuri, agenți de colorare pentru mase plastice, pesticide etc.

Ferand [1] a reușit să prepare o serie de combinații complexe cu tritiofosfiți și tritiofosfați de tipul $MX_2 \cdot L$ în care metalul este Fe, Ni, Cu, Cr, Zn. Combinațiile complexe cu tritiofosfiți și tritiofosfați de tipul menționat sînt instabile la umiditate și la acțiunea acizilor. În mod obișnuit acestea sînt intens colorate, unele sînt cristaline, altele nu cristalizează. Combinațiile complexe cu tritiofosfați prezintă interes din punct de vedere biologic.

## Rezultate și discuții

S-a obținut oxo-tridodecantritiofosfat prin metoda lui Jacobsen [2] din oxo-triclorura de fosfor și dodecantiol, conform reacției :

$$POCl_3 + 3C_{12}H_{25}SH = (C_{12}H_{25}S)_3PO + 3HCl \qquad (1)$$

Reacția (1) are loc în prezența $ZnCl_2$ anhidre care acționează în calitate de catalizator. Trebuie ținut seama că o cantitate mare de catalizator mărește viteza de reacție și determină formarea rășinilor.

Oxo-triclorura de fosfor se obține pe baza reacției :

$$KClO_3 + 3PCl_3 = 3POCl_3 + KCl$$

Ambele substanțe $POCl_3$ cît și $(C_{12}H_{25}S)_3PO$ sînt purificate prin distilare.

Sinteza combinațiilor complexe s-a realizat prin reacția directă a sărurilor metalice cu oxo-tritiofosfatul de dodecil. Analiza elementară și formulele corespunzătoare sînt trecute în tabelul 1.

* Prof. dr. doc. ; Șef lucr. dr., Catedra de chimie anorganică și tehnologie anorganică

*Tabelul 1*

**Analiza elementară**

| Compus | M% | | C% | | H% | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | teor. | exp. | teor. | exp. | teor. | exp. |
| $HgCl_2 \cdot PO(SC_{12}H_{25})_3$ | 21,75 | 21,24 | 47,01 | 46,16 | 7,83 | 7,99 |
| $CuBr_2 \cdot PO(SC_{12}H_{25})_3$ | 7,26 | 6,80 | 49,09 | 49,46 | 8,18 | 8,66 |
| $PdCl_2 \cdot PO(SC_{12}H_{25})_3$ | 12,84 | 12,06 | 52,42 | 50,68 | 8,73 | 8,04 |
| $AgNO_3 \cdot PO(SC_{12}H_{25})_3$ | 13,13 | 12,84 | 52,69 | 51,66 | 9,14 | 9,26 |

Se constată că aceste combinații complexe au formule asemănătoare cu compuși cunoscuți în literatură, preparați de Ferand [1].

Pentru elucidarea structurii compușilor respectivi au fost studiate spectrele de absorbție în IR.

Spectrul de absorbție în IR al $PdCl_2 \cdot PO(SC_{12}H_{25})_3$ este prezentat în figura 1.

Cundy și colab. [3] au analizat spectrele IR ale unor combinații complexe cu oxo-tritiofosfați și au ajuns la următoarele concluzii. Frecvența de

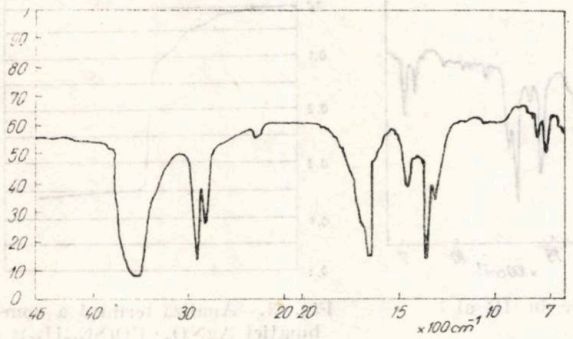



Fig. 1. — Spectrul de absorbție în IR al $PdCl_2 \cdot PO(SC_{12}H_{25})_3$

vibrație P—S este de așteptat să apară în regiunea 500—720 $cm^{-1}$. În spectrul combinației din figura 1 se observă o bandă la 720 $cm^{-1}$. Frecvența de vibrație a legăturii P—O apare în domeniul 760—780 $cm^{-1}$. Se observă în mod constant o frecvență de vibrație în spectrul IR al tuturor compușilor obținuți la 780 $cm^{-1}$. Vibrațiile de valență C—H apar în regiunea 2800—3000 $cm^{-1}$. Vibrația de valență simetrică a grupei metil apare la o frecvență de 2872 $cm^{-1}$. În spectrul IR al combinației din figura 1 se observă o bandă la 2860 $cm^{-1}$. Vibrația de valență asimetrică a grupei metil de la 2960 $cm^{-1}$ este puțin deplasată, la 2920 $cm^{-1}$, în spectrul substanței prezentat mai sus.

Vibrația de deformație simetrică a grupei metil este fixată de datele din literatură între 1360—1380 $cm^{-1}$. În spectrul substanței obținută de noi se observă două benzi la 1375 $cm^{-1}$ și 1390 $cm^{-1}$. Vibrația de deformație asimetrică a grupei metil este prevăzută în domeniul 1480 $cm^{-1}$. Se observă în spectrul substanței respective o bandă la 1480 $cm^{-1}$. Vibrația de forfecare a grupei metilen apare la 1460 $cm^{-1}$. În spectrul prezentat mai sus aceasta apare ca un umăr al benzii de la 1480 $cm^{-1}$.

Vibrațiile legăturii C—C prezintă un interes teoretic mare dar intensitatea redusă a benzilor, cuplajul vibrațiilor și aglomerarea absorbțiilor limitează caracterizarea acestor legături care ar trebui să apară la frecvențe între 800—1200 $cm^{-1}$.

Existența unei benzi de vibrație la 3420 $cm^{-1}$ arată prezența apei în compușii obținuți.

În figura 2 este prezentat spectrul de absorbție în IR al combinației $AgNO_3 \cdot PO(SC_{12}H_{25})_3$. După cum rezultă din compararea spectrelor de absorbție ale compușilor din fig. 1 și 2 ele sînt foarte asemănătoare de unde se trage concluzia că acestea sînt datorate în mare măsură ligandului.

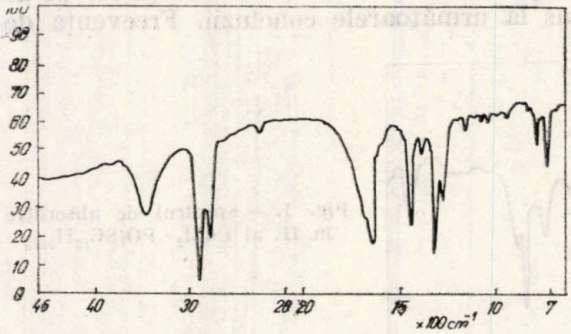



Fig. 2. — Spectrul de absorbție în IR al $AgNO_3 \cdot PO(SC_{12}H_{25})_3$

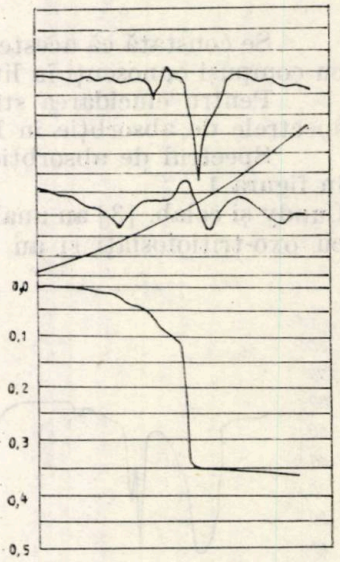



Fig. 3.—Analiza termică a combinației $AgNO_3 \cdot PO(SC_{12}H_{25})_3$

Din tabelul 2 se observă toate datele deduse din studiul spectrelor IR cu atribuirile respective. O mențiune în plus se poate face pentru anionul $NO_3^-$. Acesta prezintă benzi de absorbție în regiunile 830 $cm^{-1}$ și

*Tabelul 2*

**Frecvențe vibrație în IR ($cm^{-1}$)**

| Compus | νP—S | νP—O | ν def. sim. $CH_3$ | ν def. as. $CH_3$ | ν forf. $CH_3$ | ν sim. $CH_3$ | ν as. $CH_3$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $HgCl_2PO(SC_2H_{25})_3$ | 720 | 725 | 1360<br>1390 | 1478 | 1460 | 2860 | 2940 |
| $CuBr_2 \cdot PO(SC_2H_{25})_3$ | 715 | 780 | 1375<br>1380 | 1475 | 1470 | 2860 | 2920 |
| $PdCl_2 \cdot PO(SC_{12}H_{25})_3$ | 715 | 775 | 1375<br>1380 | 1470 | 1455 | 2860 | 2920 |
| $AgNO_3 \cdot PO(SC_{12}H_{25})_3$ | 720 | 780 | 1375<br>1380 | 1480 | 1470 | 2860 | 2920 |

1375—1390 $cm^{-1}$. Ultimele benzi se suprapun peste frecvența de deformație simetrică a $CH_3$.

S-au realizat analizele termice ale compușilor obținuți. Dintre acestea se prezintă în figura 3, analiza termică a compusului $AgNO_3 \cdot PO(SC_{12}H_{25})_3$. Se observă două procese endoterme și un proces exoterm pe curba ATD. Curba TG arată o pierdere ușoară a masei, la început însoțită de un efect endoterm care ar putea fi un fenomen de topire al substanței, pentru ca la circa 300°C să aibă loc un proces de oxidare cu formarea unor substanțe volatile cu o pierdere bruscă a masei. Acest proces se stabilizează la circa 400°C cînd masa devine practic constantă. Ultimul efect endoterm s-ar putea datora unei cristalizări a substanței rămase.

Ținînd seama de pierderile în greutate se poate aprecia că după circa 400°C s-a pierdut în mare măsură ligandul din combinația simplă și a rămas azotatul de argint.

## Partea experimentală

*Sinteza* $PO(SC_{12}H_{25})_3$. La o cantitate de 100 cc $C_{12}H_{25}SH$ se adaugă 0,1 g $ZnCl_2$ anhidră. Se agită conținutul balonului cu trei gîturi prevăzut cu refrigerent și pîlnie picătoare. După dizolvarea totală a diclorurii de zinc se adaugă timp de 30 minute 14,2 cc $POCl_3$ prin intermediul pîlniei de picurare. După adăugarea întregii cantități de $POCl_3$ conținutul balonului se încălzește lent timp de 3 ore pînă la temperatura de 150°C, menținîndu-se 30 de minute la această temperatură. Produsul obținut, de culoare galben-portocaliu, se distilează în vid în atmosferă de azot.

*Sinteza combinațiilor complexe.* Combinațiile complexe au fost sintetizate prin reacția directă între sărurile respective anhidre în dimetilsulfoxid și un exces de ligand. Precipitalele formate cu aspect gelatinos, au fost uscate pe plăci poroase.

Spectrele IR au fost înregistrate cu un spectrofotometru Zeiss Jena Specord 71—IR. Analizele termice au fost înregistrate cu un derivatograf MOM-Budapest.

BIBLIOGRAFIE

1. *H. Ferand, F. Kein,* Chem. Ber., B 105, 2228 (1972)
2. *E. Jackobsen, V. R. Sanders,* J. Chem. Soc., 21 (1972)
3. *C. S. Cundy, M. Gree, F. C. Stone,* J. Chem. Soc., A 1647 (1970)

**Complex Combinations with Oxo-trithiophosphates**

Four complex combinations of Cu(II), Ag(I), Pd(II) and Hg(II) with dodecil oxo-trithiophosphate of $MX_2 \cdot L$ type (M = Cu, Hg, Pd) (L = $PO(SC_{12}H_{25})_3$) and $MX \cdot L$ type (M = Ag) where X = $Cl^-$, $Br^-$, $NO_3^-$ have been obtained. These combinations have been studied by IR spectra, thermal analysis, elementary analyses, etc.

C.Z.546.681/.683
543.42

# STUDIUL REACȚIILOR DINTRE ASTRAZONBLAU 5 GL ȘI ANIONI COMPLECȘI AI GA(III), In(III), Tl(III), Fe(III), Au(III)

GH. CONSTANTINESCU, CECILIA CONSTANTINESCU, ELENA HUTANU *

Se studiază prin spectrofotometria de extracție, reacțiile de culoare dintre unii halogeno-complecși ai Ga, In, Tl, Au, Fe și colorantul Astrazonblau 5 GL. Se stabilește că la λ între 600 și 640 nm sînt maximele de absorbție ale compușilor formați.
Reacțiile dintre Ga(III) și Fe(III) au loc în mediu de HCl, iar cele dintre In(III) și Tl(III) în prezență de HBr.
Au(III) reacționează în prezența ambilor acizi. Se determină condițiile optime de reacție și anume : concentrația colorantului, solvenții organici mai eficienți, interferențele cu alți ioni.
Raportul de combinare A :$[MeX_4]^-$ este de 1 : 1
(A = Astrazonblau 5 Gl, X = halogen)
Sensibilitatea reacției descrește în ordinea :

$$Au > Fe > Tl > Ga > In$$

Reacțiile studiate pot fi utilizate în scopuri analitice.

Printre metodele moderne aplicate în chimia analitică, spectrofotometria reprezintă un capitol aparte prin spectaculosul salt de dezvoltare și aplicare realizat în ultimii ani.

Această dezvoltare impresionantă își are explicația în faptul că majoritatea elementelor au capacitatea de a forma compuși cu caracteristici spectrofotometrice bine determinate și că se dispune de o aparatură de măsurat precisă și ieftină [1—5]. La aceasta se mai adaugă o gamă largă de reactivi, posibilitatea efectuării de analize în serie, determinarea de mici cantități și în sfîrșit universalitatea aplicațiilor practice ale metodei.

Principalele direcții care se conturează din lucrările publicate sînt : a) căutarea și sinteza de noi reactivi care să îndeplinească condiții din ce în ce mai singulare de reacție ; b) folosirea unei reacții de bază (deja pusă la punct) în analiza materialelor concrete ; c) lucrări privind aprecierea comparabilă a diverșilor reactivi ; d) lucrări teoretice care cercetează mecanismul reacției și caracteristici ale produselor. Nu am amintit în cele de mai sus, cercetarea influenței diferitelor condiții asupra reacției de bază, deoarece aceasta se face obligatoriu la punctele a sau c.

Lucrarea prezentă se referă la cercetarea unor noi reactivi și compararea rezultatelor obținute în reacții cu diferite elemente. Ne-am îndrep-

* Conf. dr., ing. Catedra de chimie anorganică ; Asist. dr. Catedra de chimie analitică ; Asist. dr. Institutul Agronomic Iași.

tat atenția către studiul reactivilor noi, întrucît acest aspect este determinant pentru dezvoltarea ulterioară a domeniului, iar acest studiu nu poate fi singularizat pe un element deoarece se constată că unul și același reactiv formează combinații cu multe elemente, condițiile de reacție fiind însă diferite, din ele rezultînd de multe ori diferențieri importante pentru aplicații. În final aceste studii prealabile asigură posibilitatea unei interpretări teoretice ulterioare.

## Partea experimentală

Măsurătorile de densitate optică a soluțiilor au fost efectuate cu spectrometre VSU—1 Zeiss Jobin-Yvon și Eppendorf folosindu-se cuve de 1 cm. Dependența absorbanței de lungimea de undă a fost stabilită cu spectrometre Beckmann și Spekol.

*Reactivi.* Pentru experiențe s-au utilizat soluții apoase bromhidrice de indiu și taliu și clorhidrice de galiu, fier și aur de concentrații $1 \cdot 10^{-3}$M și $1 \cdot 10^{-4}$M.

Colorantul Astrazonblau 5 GL produs al firmei Bayer a fost purificat prin recristalizări din alcool metilic. Determinarea purității s-a făcut prin precipitare cu dicromat de potasiu, și determinarea excesului de dicromat de potasiu cu tiosulfat [6]. Puritatea a fost de 73,95%. Soluțiile de colorant au fost de $2 \cdot 10^{-3}$M; $1 \cdot 10^{-4}$M; $5 \cdot 10^{-3}$M și de $1{,}5 \cdot 10^{-3}$M în HCl 6N pentru galiu. Acizii halogenați concentrați (HCl și HBr); solvenți: benzen, eter, alcooli, cetone și amestecuri de benzen cu alcooli sau cetone.

*Modul de lucru.* În pîlnii de separare de 50 cmc se realizează soluții apoase în volum total de 10 cmc după cum urmează:

Galiu: la soluția care conține 10 μg Ga se stabilește aciditatea la 5,6—6 N cu HCl, se adaugă soluția apoasă de colorant pentru a avea o concentrație de cel puțin 0,012%. Se completează cu apă la 5 cmc.

Indiu: soluția care conține 50 μg In se tratează cu HBr și colorant astfel încît să se realizeze o aciditate de 3N și o concentrație în colorant de 0,2% pentru 10 cmc faza apoasă.

Taliu: se aleg mijloacele convenabile astfel ca în 10 cmc soluție apoasă să existe: 1—6 μg Tl, o aciditate în HBr de 2 M și o concentrație în colorant de cel puțin $1{,}5 \cdot 10^{-4}$M

Fier: la soluția care conține 5—15 μg Fe(III) se stabilește aciditatea la 2,5—3 N cu HCl 6N, se adaugă colorant pentru a realiza concentrația de cel puțin $3 \cdot 10^{-4}$M pentru 10 cmc faza apoasă.

Aur: soluția apoasă în volum de 10 cmc conține: 1 μg Au, o aciditate de 0,9N (HCl) și soluție de colorant pentru a realiza concentrația de $2 \cdot 10^{-4}$M.

În mod analog se pregătesc și probele martor, cu deosebirea că în acestea lipsesc metalele menționate.

Peste fazele apoase preparate în modul descris mai sus, se adaugă solventul în volum de 5 cmc pentru Ga și 10 cmc la In, Tl, Fe și Au. Solvenții utilizați au fost: pentru Ga — benzen-metiletilcetonă 6 : 1; pentru In · Tl, Fe — benzen-metiletilcetonă 2 : 1; și pentru Au — benzen-ciclohexanonă 3 : 1.

Se agită puternic timp de 2 minute amestecurile cu solvenți și se lasă în repaus pentru separarea fazelor. Extractele organice se trec în cuve de 1 cm și se examinează densitatea optică la lungimile de undă indicate mai jos :

$GaCl_4^-$ — 620 nm ; $InBr_4^-$ — 640 nm ; $TlBr_4^-$ — 620 nm ; $FeCl_4^-$ — 610 nm ; $AuCl_4^-$ — 600 sau 640 nm.

**Rezultate și discuții**

Lungimea de undă. Colorantul în soluție apoasă sau organică prezintă o densitate optică maximă la 600 și 640 nm cu maxime puțin pronunțate (figura 1).

Din maximele de absorbție prezentate în figura 1 se constată o deplasare batocromă a acestora de la 610 la 620 nm a maximelor de absorbție ale colorantului față de maximele complecșilor, ceea ce asigură o bună sensibilitate a reacțiilor. Totodată se pot alege lungimile de undă astfel încît să se elimine absorbția maximă a unui metal atunci cînd avem de lucrat cu amestecuri.

*Aciditatea soluțiilor*

Ionii Ga(III) și Fe(III) reacționează cu Astrazonblau 5GL în mediu de HCl dar nu și în mediu de HBr. Situația se inversează la In(III) și Tl(III). Aurul reacționează în prezența ambilor acizi, rezultate mai bune

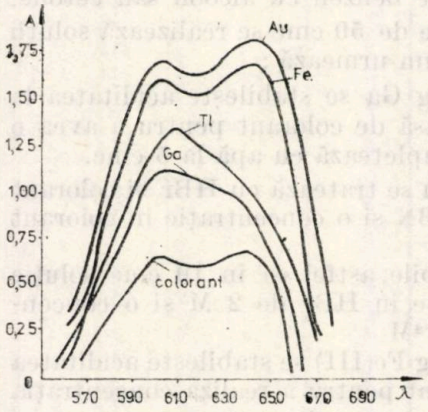



Fig. 1. — Spectrele de absorbție

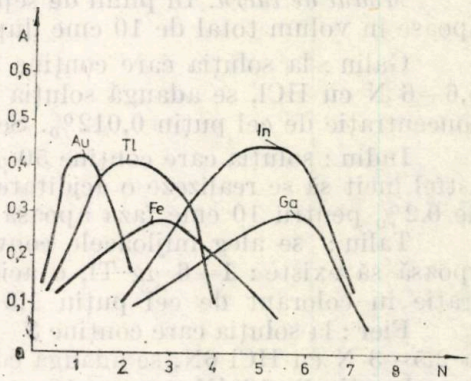



Fig. 2. — Influența acidității soluției asupra absorbanței

obținîndu-se în soluții clorhidrice. Rezultatele experimentale se prezintă în figura 2. Din figura 2. rezultă acidițățile optime pentru Ga : 5,6—6 N (HCl) ; In : 2,7—3,4 N (HBr) ; Tl : 2N (HBr) ; Fe : 2,5 — 3N(HCl) ; Au : 0,6—1,2 N(HCl).

*Concentrația colorantului*

În graficele din figura 3 se constată că este necesară o cantitate maximă de soluție de colorant care diferă de la metal la metal. Astfel

$1 \cdot 10^{-3}$M pentru indiu, $2{,}5 \cdot 10^{-3}$M, pentru galiu, $1{,}5 \cdot 10^{-4}$M pentru taliu, $2 \cdot 10^{-4}$M pentru fier și $2 \cdot 10^{-4}$ pentru aur.

*Graficele de etalonare*

Legea Lambert-Berr A = f(c) este respectată pentru limitele de concentrație a soluției apose, după cum urmează: 1—10 μg Ga/cmc;

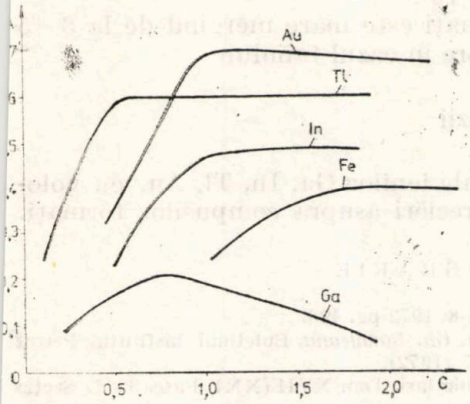



Fig. 3. — Influența concentrației C = $= 2 \cdot 10^{-3}$ M colorantului

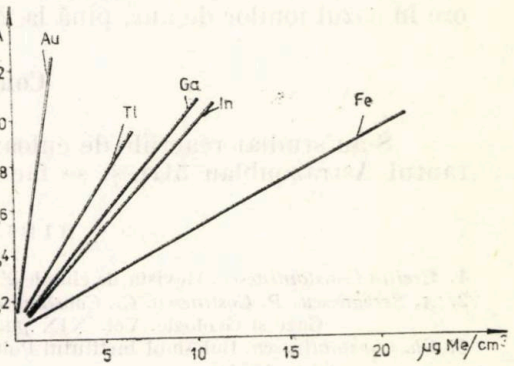



Fig. 4. — Grafic de etalonare $A = f(c)$

0,5—10 μg In/cmc; 0,2—6,7 μg Tl/cmc; 2,8—22 μg Fe cmc și 0,7—1,42 μg Au/cmc.

*Solvenții* cei mai eficienți au fost găsiți: pentru galiu, indiu, taliu și fier amestecuri de benzen cu metiletilcetonă iar pentru aur, amestecuri de benzen cu ciclohexanonă.

*Interferențe*

S-a cercetat modul în care unii ioni cu proprietăți asemănătoare influențează reacțiile amintite. Rezultă o deranjare a reacțiilor de către ionii străini astfel:

Ga : Fe(III) > Au(III) > Sb(III) > In(III) > Tl(III)

In : Au(III) > Fe(III) > Sb(III) > Tl(III) > Ga(III)

Tl : Fe(III) > Au(III) > In(III) > Sb(III) > Ga(III)

Fe : Au(III) > Ga(III) > In(III) > Tl(III) > Sb(III)

Au : Fe(III) > Tl(III) > In(III) > Ga(III) > Sb(III)

Au : Fe(III) > Tl(III) > In(III) > Ga(III) > Sb(III)

*Raportul de combinare.* Pentru stabilirea rapoartelor de combinare s-au folosit perechi de soluții izomolare, metoda Job [7]. În fiecare caz a fost obținut același raport molar de combinare metal colorant și anume 1 : 1.

*Constanta de instabilitate.* Pentru aproximarea constantelor de instabilitate s-au folosit soluții neizomolare. Datele interpretate prin metoda Job [7] au condus la următoarele valori ale constantelor de instabilitate: pentru galiu: $5{,}5 \cdot 10^{-4}$; pentru indiu: $1{,}5 \cdot 10^{-4}$ pentru taliu: $6{,}5 \cdot 10^{-5}$; pentru fier: $4{,}1 \cdot 10^{-4}$; pentru aur: $5{,}74 \cdot 10^{-4}$.

*Sensibilitatea* reacției apreciată după coeficienții molari de absorție, descrește în ordinea: Pentru Au $\varepsilon_{AF} = 4{,}4 \cdot 10^4$; $\varepsilon_{Fe} = 3{,}3 \cdot 10^4$ $\varepsilon_{Tl} = 3{,}0 \cdot 10^4$; $\varepsilon_{Ga} = 1{,}1 \cdot 10^4$; $\varepsilon_{In} = 0{,}9 \cdot 10^4$.

Stabilitatea în timp a compușilor formați este mare mergînd de la 3—5 ore în cazul ionilor de aur, pînă la 22 ore în cazul taliului.

## Concluzii

S-au studiat reacțiile de culoare ale ionilor Ga, In, Tl, Au, cu colorantul Astrazonblau 5GL și se fac aprecieri asupra compușilor formați.

BIBLIOGRAFIE

1. *Cecilia Constantinescu*, Revista de chimie 23 : N-8, 1972 pg. 493.
2. *A. Șerbănescu, P. Costinescu, C., Constantinescu, Gh. Bănățeanu*, Buletinul Institutul Petrol Gaze și Geologie, Vol. XIX pg. 227 (1972).
3. *Gh. Constantinescu*, Buletinul Institutul Politehnic Iași, Tom XVII (XXI) Fasc. 3—4, Secția II-a, 1971.
4. *Maria Kozlicka*, Chemia Analiticzna, 15, 1970, pg. 683.
5. *A. K. Babke*, Analiza fizikochemiczna zwiazkow komplexewich w roztworach P W N Warszawa, 1959.
6. *R. P. Lastowschi, I. I. Veinstein*, Cap. XIII Gozhimizdat, Moscova—Leningrad, 1949
7. *P. Job*, Ann. Chim (France), 9, 113 (1928).

**L'étude des réactions de l'astrazonbleu et des anions complexes de Ga(III), In(III), Ti(III), Au(III), Fe(III)**

On présente les résultats de rechérches sur la formation et l'éxtraction des combinaisons formées entre les anions complexes de Ga, In, Tl, Au, Fe et le colorant Astrazonbleu 5 GL.

On etablit que les maximums d'absorption des produits formés sont pour λ 300—640 nm.

Les réactions de Ga(III) et Fe(III) ont lieu en solution de HCl, et celles de In(III) et Tl(III) en présence de HBr. L'or (III) reactionne en présence des ces deux acides (HCl, HBr). On détérmine les conditions optimales de réactions à savoir la concentration du colorant, les solvents organiques plus éfficients.

Le rapport de combinaison $R^+[MeX_4]^-$ est de 1 : 1.

(R = Astrazonbleu 5 Gl; X = halogene).

La sensibilité de la réaction décroit dans l'ordre suivante :

$$Au > Fe > Tl > Ga > In$$

Les réactions étudiées peuvent être utilisés dans des buts analytiques.

C.Z.: 541.138.2:661...8.5
541.138.252

# MECANISMUL ELECTROOXIDĂRII ACIDULUI SULFANILIC ÎN SOLUȚII ACIDE ȘI NEUTRE

V. BRÂNZOI, S. STERNBERG, MARA DORINA*

S-a studiat electrooxidarea acidului sulfanilic prin metoda potențiodinamică, pe electrozi de platină lucioasă în funcție de pH-ul soluției, concentrația substanței organice, temperatura mediului precum și în funcție de potențialul electrodului de lucru. Parametrii cinetici determinați din curbele de polarizare, precum și analizele spectrale ne-au condus la stabilirea unor mecanisme de oxidare a acidului sulfanilic în mediu acid și neutru.

## Introducere

Studiul oxidării anodice a acidului sulfanilic (paraminobenzen-sulfonic — p ABS) a fost efectuat în legătură cu epurarea apelor reziduale din industria organică de sinteză precum și în legătură cu investigarea unor noi posibilități de dozare analitică a acestui compus.

În această lucrare s-a examinat, comportarea acidului sulfanilic într-un domeniu de pH cuprins între 0,5 și 6,5, la concentrații și temperaturi diferite, precum și influența substituenților de inel asupra mecanismului de oxidare anodică a grupei $NH_2$. Rezultatele obținute ne-au condus la stabilirea unui mecanism de electrooxidare a acidului sulfanilic în mediu acid și neutru.

## Partea experimentală

Curbele de polarizare au fost obținute prin tehnica potențio-dinamică, folosind în acest scop un ansamblu potențiostatic Radelkis. Trasarea curbelor de polarizare s-a făcut cu ajutorul unui înregistrator X—Y. Instalația electronică folosită, celula electrochimică, precum și modul de lucru au fost prezentate în unele lucrări anterioare [1—4]. De menționat că înaintea fiecărei determinări electrozii au fost pretratați chimic (cu amestec 1 : 1 de $HNO_3$ conc. + $H_2SO_4$ conc.) și electrochimic prin prepolarizări anodice și catodice repetate pînă la obținerea unei suprafețe activate și reproductibile a electrodului de lucru (anodul). Soluțiile erau preparate din reactivi p.a. și apă dublu distilată. Electroliții de fond au fost acidul sulfuric și amestecul de $H_2SO_4 + Na_2SO_4$ (cu menținerea constantă a ionului sulfat).

## Rezultate și discuții

În fig. 1 sînt prezentate curbele curent-potențial obținute pentru electrolitul suport și respectiv pentru electrolitul suport plus acid sulfanilic. Comparînd voltamograma acidului organic cu voltamograma fondului se constată apariția a două peakuri de oxidare în plus față de fond, pe curba anodică crescătoare. Aceasta pune în evidență oxidarea acidului sulfanilic în două trepte (în mediu acid). Adaosul substanței organice la electrolitul de fond modifică și alura curbei anodice descrescătoare. Se observă apariția unui peak de reducere suplimentar față de curba fondului, peak ce corespunde reducerii produșilor de oxidare obținuți la baleierea anodică crescătoare. Investigînd comportarea acidului sulfanilic în raport cu pH-ul soluției (vezi fig. 1). s-a observat că pînă la un pH apropiat de 6, alura curbelor nu se modifică iar cu creșterea pH-ului valoarea poten-

* Șef lucrări dr.; Prof. dr. doc. ing.; Asist., Catedra chimie fizică; Ing., I. P. R. S. Băneasa

țialului de semiundă se deplasează spre valori mai puțin pozitive. Reprezentînd grafic $E_{1/2}(pH)$, se observă că tendința curbei este asemănătoare cu aceea obținută pentru anilină [5] și anume: există o deplasare către valori mai puțin pozitive ale potențialului de semiundă pînă la pH-uri

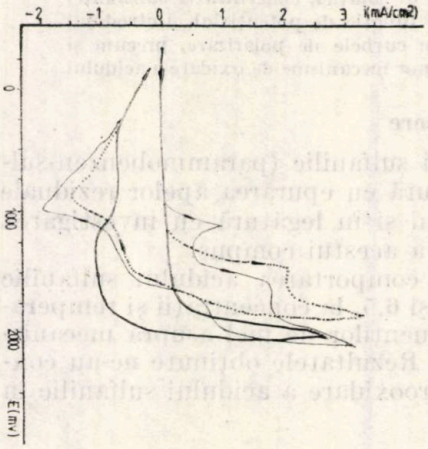



Fig. 1. — Curbele curent-potențial ale acidului sulfanilic în soluție apoasă de acid sulfuric și sulfat de sodiu: (—) fondul; (—) soluție de pH = 0,5 + + p ABS; (...) soluție de pH = 6,5 + + pABS

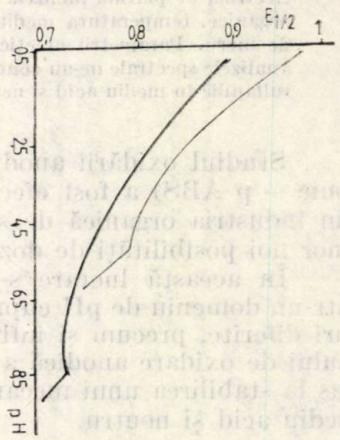



Fig. 2. — Variația potențialului de semiundă în funcție de valoarea pH-ului (—) pentru anilină; (—) pentru acidul sulfanilic.

ce corespund pH-ului acidului sulfanilic, după care deplasarea este mai lentă pînă la pH cuprins între 5,5 și 6, iar apoi potențialele de semiundă descresc semnificativ așa după cum se poate vedea din figura 2. Această tendință concordă cu observațiile făcute de Adams pentru anilină și poate fi atribuită unei deprotonări succesive a grupei $NH_3^+$ dacă pH-ul crește. Explicarea tendinței curbei peste pH = 6, este mai dificilă pentru că la la aceste valori de pH-uri acidul sulfanilic este complet deprotonat și trebuie să se considere alți factori care pot influența potențialul de oxidare, cum ar fi formarea unui strat superficial de oxid de platină, favorizat de creșterea pH-ului. În cazul anilinei [6] s-a observat o schimbare similară a potențialului de semiundă la pH = 9,3, la care anilina este complet deprotonată și această schimbare a fost atribuită unei modificări a mecanismului de oxidare electrochimică.

Este posibil ca o astfel de modificare, observată la pH = 9,3 în cazul anilinei să aibă loc la pH = 5,5—6 pentru acidul sulfanilic, datorită caracteristicilor acido-bazice [7] diferite ale acestuia din urmă, precum și caracterului acid al produșilor de reacție. Trebuie menționat faptul că în mediu acid curbele de polarizare ale compusului organic studiat, prezintă două peakuri de oxidare, iar în mediu neutru numai unul singur. Schimbarea alurei curbei are loc în jurul pH-ului 6. Ilustrarea celor prezentate mai sus este făcută în figura 1 (curba punctată și curba continuă subțire).

Indiferent de pH-ul la care are loc oxidarea, s-a observat o creștere a vitezei de oxidare cu creșterea concentrației de acid organic, acest lucru

punîndu-se în evidență prin creșterea densității de curent și în special a densității curentului de peak. Dependența densității de curent de concentrația substanței organice la pH constant este prezentată în tabelul 1.

Din tabel se observă o corespondență de proporționalitate între curentul de peak și concentrația de substanță organică supusă oxidării anodice.

*Tabelul 1*

**Variația densității curentului de peak la creșterea concentrației substanței organice**

| substanța | pH = 0,5 | c ·10³M | $i_p$(mA) | substanța | pH = 6,5 | c · 10³M | $i_p$(mA) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| p ABS | | 10 | 0,39 | p ABS | | 10 | 0,43 |
| | | 5 | 0,375 | | | 5 | 0,35 |
| | | 2,5 | 6,37 | | | 2,5 | 0,27 |

În continuare variația vitezei de oxidare a acidului sulfanilic s-a studiat pentru concentrații cuprinse între $10^{-3}$ și $10^{-2}$M, la viteză de baleiere a potențialului de 600 mV/min, pentru un domeniu de temperaturi cuprinse între 20 și 50°C. Pentru toate cazurile s-a observat o activare a procesului de electrod, o creștere a curentului de peak odată, cu creșterea temperaturii și o creștere a mediei curentului anodic și catodic (vezi fig. 3). Valorile densității curentului de peak ($i_p$) și a potențialului de peak funcție de temperatură sînt prezentate în tabelul 2.

*Tabelul 2*

**Valorile curentului și potențialului de peak la diferite temperaturi și pH 0,5 și 6,5**

| Substanța | pH | T°K | $i_p$ mA | $E_p$(mV) | pH | $i_p$ mA | $E_p$ (mV) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| pABS | 0,5 | 293 | 0,39 | 1300 | 6,5 | 0,43 | 1500 |
| | | 298 | 0,42 | 1300 | | 0,48 | 1500 |
| | | 303 | 0,58 | 1300 | | 0,55 | 1500 |
| | | 308 | 0,74 | 1300 | | 0,57 | 1500 |
| | | 313 | 0,85 | 1310 | | 0,68 | 1500 |
| | | 318 | 0,86 | 1300 | | 0,80 | 1500 |
| | | 323 | 0,875 | 1310 | | 0,98 | 1500 |

*Tabelul 3*

**Valorile ordinelor de reacție obținute pentru acidul sulfanilic la diferite potențiale**

| Substanța | pH | | pH | |
|---|---|---|---|---|
| pABS | 0,5 | 0,475 | 6,5 | 1,11 |
| | | 0,43 | | 0,85 |
| | | 0,741 | | 0,77 |
| | | 0,368 | | 1,07 |
| | | 0,132 | | 0,78 |
| | | 0,429 | | 0,915 |

Reprezentarea grafică a lui ln $i_p$ funcție de 1/T conduce la o linie dreaptă, conform ecuației lui Arrhenius :

$$i_p = A \exp(-E/RT) \text{ sau}$$

$$\ln i_p = \ln A - E/RT$$

Valorile energiilor aparente de activare calculate din pantele dreptelor sînt de 7,84 Kcal/mol în mediu acid (pH = 0,5) și de 4 Kcal/mol în soluție de pH = 6,5. În continuare din curbele curent potențial obținute pentru acidul sulfanilic, s-au calculat pantele Tafel pe porțiunile ascendente ale maximelor de curent precum și ordinele de reacție. Valorile pantelor Tafel anodice, cuprinse între 200—400 mV, indică o adsorbție puternică a acidului sulfanilic pe electrozii de platină precum și adsorbția produșilor de oxidare anodică. Această caracteristică (adsorbție puternică pe electrod) înscrie acidul paraminobenzensulfonic (pABS) în rîndul inhibitorilor de coroziune electrochimică. Într-adevăr încercările efectuate în soluții apoase acide sau neutre pe diverse metale și aliaje au arătat că viteza de coroziune scade sensibil prin adăugarea unor cantități mici de acid sulfanilic. Valorile ordinelor de reacție calculate la diferite potențiale în soluții de pH = 0,5 și 6,5 sînt date în tabelul 3.

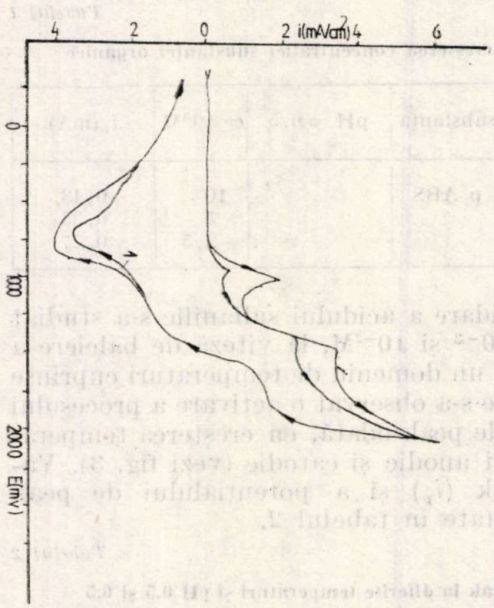
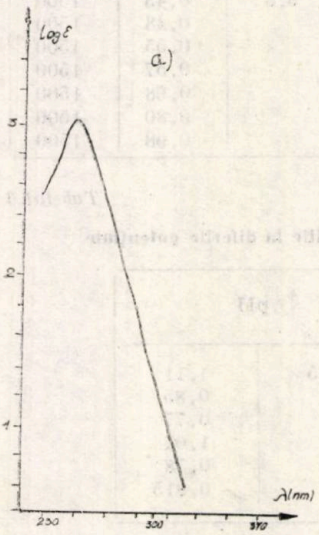



Fig. 3. — Curbe curent-potențial ale acidului sulfanilic la 30°C și 50°C ; (1) la 30°C ; (2) la 50°C.



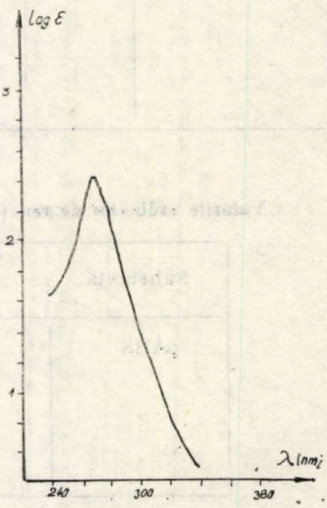




Fig. 4. — Spectrele electronice ale acidului sulfanilic în soluție apoasă (a) pH = 6,5 ; (b) pH=0,5

Din tabelul 3 se poate constata că ordinul de reacție în mediu acid este subunitar și apropiat de 0,5 ceea ce indică un mecanism radicalic.

În mediu neutru la pH = 6,5 ordinul de reacție se apropie de unitate, în mod analog cu datele obținute pentru anilină [7, 8] la pH mai mare decît 9,3. Acest lucru indică un mecanism de oxidare diferit al acidului sulfanilic în mediu neutru față de mediul acid.

Spectrul electronic al soluției apoase acide (pH = 0,5) de acid sulfanilic conține un singur peak la 260 nm care corespunde tranziției $\pi \rightarrow \pi^*$. În mediu neutru (pH = 6,5) ar fi fost de așteptat apariția unei a doua benzi caracteristice tranziției $n \rightarrow \pi^*$ specifică grupei $NH_2$. Datorită caracteristicilor acido-bazice deosebite ale acidului sulfanilic această bandă este practic nedecelabilă, iar banda caracteristică tranziției $\pi \rightarrow \pi^*$ apare la 250 nm și este specifică inelului aromatic. Spectrele electronice ale acidului sulfanilic au fost efectuate folosindu-se ca solvent soluțiile de acid sulfanilic și sulfat de sodiu amintite mai sus. Soluția de cercetat a fost supusă oxidării anodice la potențial constant timp de 30 minute, după care soluția colorată a fost supusă analizei spectrale.

Atît probele acide cît și cele neutre s-au colorat în galben brun iar probele acide prezentau nuanțe spre roșu.

Analizînd probele acide (pH = 0,5) se constată o intensificare a benzii aromatice și apariția unei benzi mai slabe la 360—496 nm, bandă caracteristică chinonmonoiminei (galbenă), obținută prin hidroliza produsului de oxidare, derivatul sulfonat al aminodifenildiaminei (vezi fig. 5). Spectrul mai conține în domeniul vizibil o bandă mai largă, înfășurătoarea mai multor produși.

Probele neutre (pH = 6,5) prezintă două benzi ce apar distincte din înfășurătoarea de bază (vezi fig. 6).

La 250 nm apare o intensificare a benzii aromatice, iar banda ce apare la 310 nm indică posibilitatea cuplării cap la cap a acidului cu formarea de hidraze și respectiv azo derivatul corespunzător.

Ținînd seama de parametrii cinetici determinați din curbele de polarizare, de rezultatele analizelor spectrale, de energiile aparente de activare, precum și de mecanismul E.C.E. care a dat rezultate bune în cazul oxidării

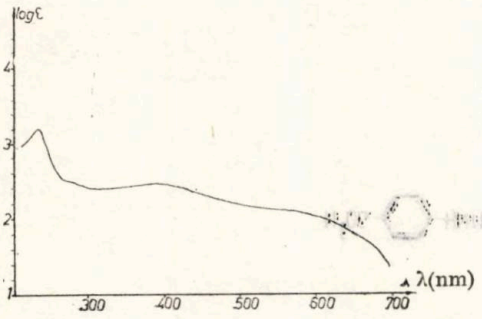



Fig. 5. — Aspectul spectrului electronic al soluției electrooxidate a acidului sulfanilic la pH = 0,5.

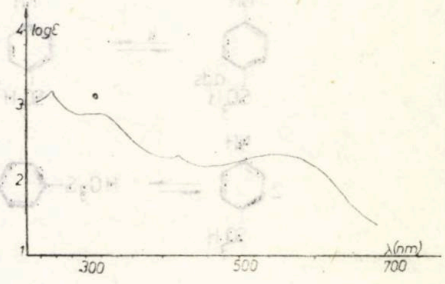
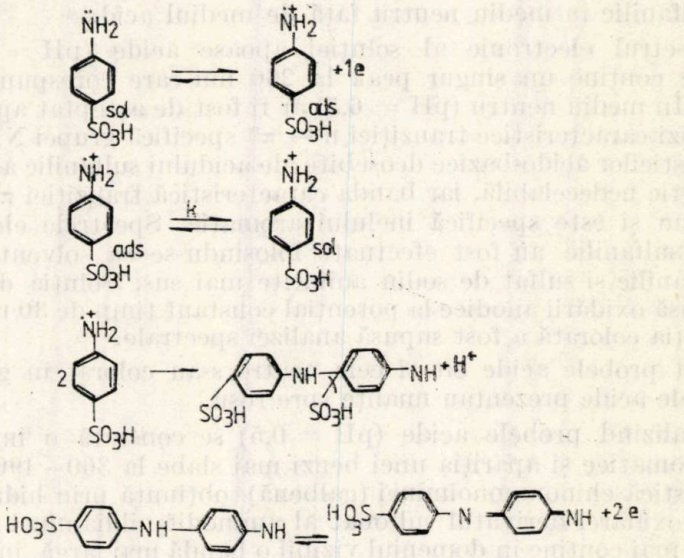
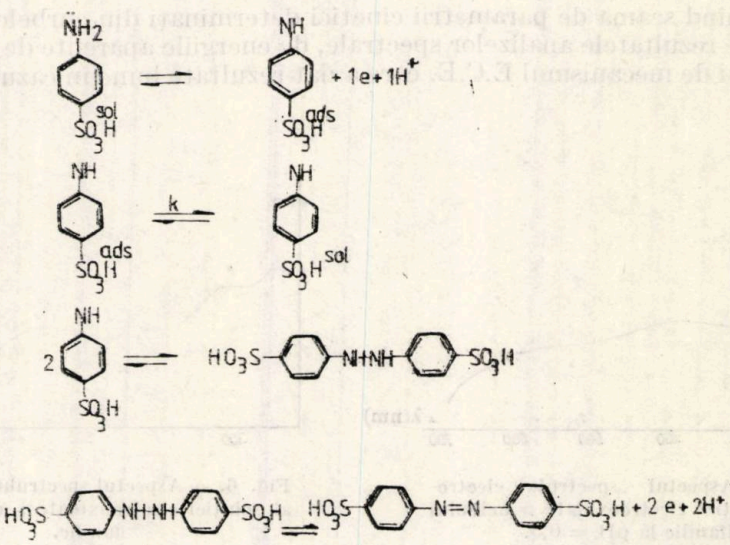



Fig. 6. — Aspectul spectrului electronic al soluției electrooxidate a acidului sulfanilic.

electrochimice a aminelor aromatice [8—14], considerăm că oxidarea anodică a acidului sulfanilic în mediu puternic acid ar avea loc după următorul mecanism :



În mediu neutru și anume după pH = 6 se produce o modificare în comportarea la oxidare a acidului sulfanilic. Pentru acest caz a fost propus următorul mecanism :



## Concluzii

— Curbele curent — potențial prezintă două maxime de oxidare în mediu acid și un singur maxim de oxidare în mediul neutru.

— Forma curbelor nu se modifică cu concentrația acidului sulfanilic, cu temperatura sau cu viteza de baleiere ; variază numai în valoarea densității maximelor de curent.

— În mediu acid ordinul de reacție este subunitar și apropiat de 0,5 ceea ce indică un mecanism radicalic.

— Valoarea ordinului de reacție se apropie de unitate în mediu neutru ceea ce presupune o modificare în mecanismul de oxidare față de mediul acid.

— Spectrele electronice ale soluțiilor apoase ale pABS diferă în funcție de pH-ul mediului, indicînd o schimbare în mecanismul de oxidare a substanței organice.

— În mediu puternic acid (pH = 0,5) are loc o cuplare cap la coadă, în timp ce în mediu neutru pH = 6,5 este favorizată cuplarea cap la cap (vezi cele două mecanisme propuse).

## BIBLIOGRAFIE

1. *E. Constantinescu, V. Brânzoi*, Revue Roumaine de Chimie, 23, nr. 2 1978, p. 673
2. *E. Constantinescu, V. Brânzoi*, Buletinul IPB, seria Chimie Metalurgie — Tomul XXXIX, nr. 2, 1977, p. 25
3. *E. Constantinescu, V. Brânzoi*, Revue Roumaine de Chimie, 23, nr. 4, 1978, p. 527
4. *V. Brânzoi, S. Sternberg, T. Badea, M. Nicola*, Revista de Chimie nr. 3, 1982, p. 30
5. *J. Bacon, R. N. Adams*, J. Amer. Chem. Soc., 90, 1977, p. 6596.
6. *P. G. Dezideri, P. Giorgio*, J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochimie, 43 (3), 1973, p. 387
7. *M. M. Baizer*, „Organic Electrochemistry" Marcel Dekker, Inc, New York, 1973
8. *R. N. Adams*, „Electrochemistry at Solid Electrodes", Marcel Dekker Inc, New York, 1969, p. 327—333.
9. *Z. Galus, R. N. Adams*, J. Phys. Chem., 77, 1972, p. 862
10. *R. N. Adams*, J. Electroan. Chem., 25, 1970, p. 1.
11. *K. B. Yatsimirskii, B. G. Zbelyazkowa* Dokl. Akad. Nauk. SSSR, 209 (4), 1973, p. 903.
12. *R. Guidelli*, J. Phys. Chem., 76, 1972, p. 976
13. *L. R. Kalia*, Electrochim. Acta, 21, nr. 11, 1976, p. 1085.
14. *K. R. Sharma, L. R. Kalia*, Electrochim. Acta, 18, nr. 5, 1975

**The Mechanism of Electrooxidation of Sulphanilic Acid in Neutral and Acid Solutions**

Using the potentiodynamic method and smooth platinum electrodes the anodic oxidation of ortanilic and metanilic acids was studied. The influence of pH, organic substance concentration, medium temperature and of the electrode potential have been investigated.

On the basis of the kinetic parameters determined from polarization curves and the results of spectral analysis, two simpler mechanisms (in acid and neutral solutions) for oxidation of ortanilic and metanilic acid can be postulated.

C.Z.: 546.72/73 :547.828

# PROPRIETĂȚI OPTICE ALE UNOR COMBINAȚII COMPLEXE POLINUCLEARE ALE Co(II) ȘI Fe(II) CU 4,4'-DIPIRIDIL

M. ANDRUH, MARIA BREZEANU*

Sînt interpretate spectrele electronice a trei combinații complexe polinucleare, cu următoarele formule minime :

$[Co(II)(4,4'\text{-dipy})(H_2O)_4]SO_4 \cdot H_2O$

$[Fe(II)(4,4'\text{-dipy})(H_2O)_4]SO_4 \cdot H_2O$

$[Co(II)Fe(II)(4,4'\text{dipy})_2(H_2O)_8](SO_4)_2 2H_2O$

Pe baza analizei chimice elementare, a spectrelor electronice și a naturii liganzilor, s-a propus pentru ionii metalici centrali o configurație octaedrică *trans* iar pentru compușii respectivi structuri polimere.
S-a încercat confirmarea structurilor propuse prin „sinteza" spectrelor electronice ale compușilor respectivi, aplicînd regula înconjurării medii.

## Introducere

În literatura ultimilor ani s-a semnalat prepararea a numeroase combinații complexe conținînd ca ligand 4,4'-dipiridil. Structura acestui ligand este asemănătoare cu aceea a pirazinei și hidrazinei și favorizează formarea complecșilor polinucleari, ligandul fiind legat în punte [1—3].

În ceea ce privește structura acestor compuși, trebuie specificat că natura orbitalei de nelegătură la atomul de azot (orbitală hibridă $sp^2$) permite coordinarea unei singure molecule de dipiridil în punte spre deosebire de hidrazină, în care atomii de azot sînt în stare de hibridizare $sp^3$.

Cu scopul de a semnala unele deosebiri structurale și în spectrele electronice între combinațiile complexe ale Co(II) și Fe(II) cu 4,4'-dipiridil și compușii similari preparați de Anagnostopoulos [4], s-au sintetizat trei combinații complexe polinucleare. Formulele lor minime, stabilite pe baza analizei chimice elementare, sînt următoarele :

$[Co(II)(4,4'\text{-dipy})(H_2O]SO_4 \cdot H_2O$

$[Fe(II)(4,4'\text{-dipy})(H_2O)_4]SO_4 \cdot H_2O$

$[Fe(II)Co(II)(4,4'\text{-dipy})_2(H_2O)_8](SO_4)_2 \cdot 2H_2O$

* Chimist, Prof. dr. docent, Catedra chimie anorganică

## 2. Partea experimentală

Cei trei compuși au fost preparați prin aceeași metodă generală: 0,77 g. 4,4′-dipiridil s-au dizolvat în 5 ml alcool etilic și 0,28 g $CoSO_4 \cdot 7H_2O$, respectiv 0,28 g $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, s-au dizolvat în 5 ml. apă. Cele două soluții s-au amestecat împreună, formîndu-se un precipitat roz, respectiv portocaliu.

Pentru a prepara complexul heteropolinuclear, se dizolvă 0,28 g $CoSO_4 \cdot 7H_2O$ și 0,28 g $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ în 5 ml apă și 0,77 g 4,4′-dipiridil în 5 ml alcool etilic. Prin amestecarea acestor două soluții, se formează un precipitat galben.

Spectrele electronice s-au înregistrat în reflexie, fără diluție cu oxid de magneziu, utilizînd un spectrofotometru VSU—2 (Karl Zeiss Jena)

## 3. Rezultate și discuții

Atribuirile tranzițiilor în spectrele electronice ale celor trei compuși sînt cuprinse în tabelul 1.

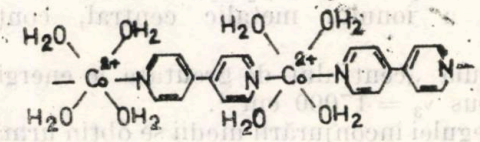
În spectrul electronic al compusului $[Co(II)(4,4'\text{-dipy})(H_2O)_4]SO_4 \cdot H_2O$ structura benzii în regiunea 470—530 nm a fost explicată prin:

— prezența unui umăr, cauzată de o tranziție interzisă de spin, la aproximativ 21280 $cm^{-1}(^2T_{1g} \leftarrow {}^4T_{1g})$ intensitatea acesteia crescînd prin amestecarea cu tranziție permisă de spin a cărei intensitate a scăzut corespunzător;

— scindarea nivelului $^4T_{1g}(P)$ cauzată de simetria scăzută a înconjurării ionului central $(D_{4h})$:

$$^4T_{1g}(P) \rightarrow {}^4A_{2g} + {}^4E_g$$

Formarea complecșilor polinucleari cu structuri *trans* este favorizată de structura ligandului organic (4,4′-dipiridil) ceea ce înseamnă că cromoforul $[CoN_2O_4]$ aparține grupului de simetrie $D_{4h}$.



Din cauza posibilităților limitate ale spectrofotometrului utilizat, nu s-a putut pune în evidență în întregime banda corespunzătoare tranziției $\nu_1$.

Cu toate acestea, s-a determinat poziția acestuia prin calcul, utilizînd următoarele relații [6]:

$$\nu_1 = \frac{1}{2}(10Dq - 15B) + \frac{1}{2}[(10Dq + 15B)^2 - 12B \cdot 10Dq]^{1/2} \quad (1)$$

$$\nu_2 = \frac{1}{2}(30Dq - 15B) + \frac{1}{2}[(10Dq + 15B)^2 - 12B \cdot 10Dq]^{1/2} \quad (2)$$

$$\nu_3 = [(10Dq + 15B)^2 - 12B \cdot 10Dq] \quad (3)$$

și pentru $\nu_2 = 16120\ cm^{-1}$, $\nu_3 = 18860\ cm^{-1}$ se obțin:

$$\nu_1 = 7535\ cm^{-1}(1320\ nm)$$

$$10Dq = 8595\ cm^{-1}$$

$$B = 827\ cm^{-1}$$

$\beta = \frac{B}{B_0} = 0{,}852$ valoare apropiată de cea calculată pentru $[Co(H_2O)_6]^{2+}$

Intensitatea scăzută a benzii datorate tranziției $\nu_2$ se poate explica prin aceea că ea presupune excitarea simultană a doi electroni.

Calculînd raportul $\nu_2/\nu_1$ se găsește $\nu_2/\nu_1 = 2{,}14$, valoare ce corespunde combinațiilor complexe ale Co(II) în înconjurare octaedrică [7].

Confirmarea structurii produsă pentru combinația cobaltului s-a realizat prin „sinteza" spectrului, cu ajutorul regulei înconjurării medii. Pentru aceasta s-au făcut următoarele presupuneri simplificatoare: molecula de 4,4'-dipiridil se consideră formată prin simpla adiționare a două molecule de piridină, ceea ce înseamnă că ocupă același loc cu piridina în seria spectrochimică. Pe de altă parte, regula înconjurării medii permite transferul energiei de legătură M—L de la un ion complex la altul. Calculele au fost efectuate pentru banda $\nu_3$, mai bine conturată în spectru.

$$\nu_3[CoN_2O_4] = \frac{4}{6}\nu_3[CoO_6] + \frac{2}{6}\nu_3[CoN_6] \qquad (4)$$

$$N = 1/2(4,4'\text{-dipiridil})$$

$$O = H_2O,\ [7]$$

unde $\nu_3[CoO_6] = 19400\ cm^{-1}$.

Pentru a găsi valoarea pentru $\nu_3[CoN_6]$ s-au utilizat datele de la un compus cunoscut ce conține cromoforul $[CoCl_nN_{6-n}]$ (N = piridină).

Se consideră compusul $[CoPy_2Cl_2]$, avînd o structură polimeră și o configurație *trans* a ionului metalic central, conținînd cromoforul $[CoCl_4Py_2]$, [8].

Utilizînd regula „centrului de greutate a energiilor" s-a calculat pentru acest compus $\nu_3 = 17000\ cm^{-1}$.

Cu ajutorul regulei înconjurării medii se obțin următoarele rezultate:

$$\nu_3[CoCl_4Py_2] = \frac{4}{6}\nu_3[CoCl_6] + \nu_3[CoPy_6] \qquad (5)$$

$$\nu_3[CoCl_6] = 17150\ cm^{-1}$$

$$\nu_3[CoPy_2Cl_4] = 17000\ cm^{-1}$$

și $\nu_3[CoPy_6] = 16700\ cm^{-1}$

revenind la relația (4) se obține:

$$\nu_3[CoN_2O_4] = 18500\ cm^{-1}$$

în bună concordanță cu valoarea obținută experimental ($18860\ cm^{-1}$).

În spectrul electronic al compusului $[Fe(II)(4,4\text{-dipy})(H_2O)_4]SO_4 \cdot H_2O$ se observă în afară de o bandă puternică, datorată unui transfer de sarcină M → L, o bandă slabă atribuită unei tranziții $^5E_g \leftarrow {}^5T_{2g}$, caracteristică pentru ionul $Fe^{2+}$ în cîmp slab (10Dq = 10530 $cm^{-1}$). Structurarea acestei benzi se poate explica fie prin efect Jahn-Teller, fie prin asimetria cîmpului de ligan.

Regula înconjurării medii a fost aplicată și pentru tranziția $^5E_g \leftarrow {}^5T_{2g}$:

$$\nu = E(^5E_g \leftarrow {}^5T_{2g}) = \Delta(10Dq) \tag{6}$$

$$\nu[FeN_2O_4] = 2/6\Delta[FeN_6] + 4/6\Delta[FeO_6] \tag{7}$$

unde [7]:

$$\Delta[FeO_6] = 10000 \text{ cm}^{-1}$$

$$\Delta[FeN_6] \simeq \Delta[FePy_6] = 11400 \text{ cm}^{-1}$$

se obține astfel:

$\Delta[FeN_2O_4] = 10470$ $cm^{-1}$, în perfectă concordanță cu valoarea experimentală (10530 $cm^{-1}$).

S-a atribuit o structură polimeră și acestui compus, analogă celei formulate pentru compusul cobaltului.

În timp, și mai repede în prezența luminii, acest compus suferă o transformare însoțită de schimbarea culorii și de o pierdere în greutate. Aceste schimbări au fost urmărite în spectrul electronic și în cel de vibrație dar rezultatele vor fi comunicate într-o notă separată.

În spectrul electronic al compusului heteropolinuclear benzile atribuite tranzițiilor în ionul $Co^{2+}$ sînt acoperite de benzile puternice datorate transferului de sarcină. Umărul care apare la aproximativ 620 nm. poate fi considerat ca provenind din tranziția

$$^4A_{2g} \leftarrow {}^4T_{1g}(\nu_2)\ Co(II)$$

*Tabelul 1*

**Atribuirile tranzițiilor în spectrele electronice ale celor trei compuși**

| Sisteme | Maxime de absorbție ($cm^{-1}$) | Atribuiri |
|---|---|---|
| Co(II)—4,4′-dipy | 21280<br>18860<br>16120 | $^2T_{1g} \leftarrow {}^4T_{1g}$<br>$^4T_{1g}(P) \leftarrow {}^4T_{1g}(F)$<br>$^4T_{2g} \leftarrow {}^4T_{1g}$ |
| Fe(II)—4,4′-dipy | 10530<br>20000 | $^5E_g \leftarrow {}^5T_{2g}(10Dq)$<br>CT (M→L) |
| Fe(II)—Co(II)—4,4′-dipy | 10870<br>16130<br>23250 | $^5E_g \leftarrow {}^5T_{2g}Fe(II)$<br>$^4A \leftarrow {}^4T_{1g}Co(II)$<br>CT |

datorată excitării simultane a doi electroni.

Banda situată la ~10870 $cm^{-1}$ este considerată ca provenind dintr-o tranziție $^5E_g \leftarrow {}^5T_{2g}$ a ferului(II) hexacoordinat în cîmp slab de simetrie octaedrică.

În scopul de a determina natura ionului sulfat, s-au înregistrat spectrele de vibrație pentru compușii respectivi.

Studiul acestor spectre a dus la concluzia că în toate cele trei combinații complexe ionul sulfat este liber (simetrie $T_d$), ceea ce s-a dovedit prin prezența unei benzi puternice, nescindate la aproximativ 1100 $cm^{-1}$, datorată modului de vibrație $\nu_4(T_2)$, [9].

## BIBLIOGRAFIE

1. *A. B. P. Lever, J. Levis, R. S. Nyholm,* J. Chem. Soc., 1963, 5042
2. *A. I. Popov, J. C. Marshall, F. B. Shute, W. B. Person,* J. Amer. Chem.Soc., 83, 3586, (1961)
3. *W. J. Peard, R. T. Pflaum,* J. Amer. Chem. Soc., 80, 1593 (1958)
4. *A. Anagnostopoulos,* J. Inorg. Nuclear Chem., 35, 3366, (1973)
5. *A. B. P. Lever, D. Ogden,* J. Chem. Soc. (A), 1967, 2041
6. *E. König,* Structure and Bonding, 9, 175 (1971)
7. *A. B. P. Lever,* „Inorganic Electronic Spectroscopy", Elsevier, Amsterdam, 1968, cap. 7, 318—322.
8. *J. Ferguson,* J. Chem. Phys., 32, 533 (1960)
9. *K. Nakamoto,* „Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds", Academic Press, New York, 1963

**Optical Properties of Some Polynuclear Coordination Compounds of Co(II) and Fe(II) with 4,4'-Dipyridil**

The electronic spectra of three polynuclear coordination compounds, havin the following minimal formulas :

$[Co(II)(4,4'\text{-dipy})(H_2O)_4]SO_4 \cdot H_2O$

$[Fe(II)(4,4'\text{-dipy})(H_2O)_4]SO_4 \cdot H_2O$

$[Co(II)Fe(II)(4,4'\text{-dipy})_2(H_2O)](SO_4)_2 \cdot 2H_2O$

have been interpreted. Taking into account the chemical analysis results, the electronic spectra and the ligand nature, an octahedral, *trans* configuration has been assigned to the central ion and polymer structures have been assumed for the compounds. An attempt has been made to justify the assumed structures by „electronic spectra synthesis" through the application of the rule of the average environment.

C.Z.: 543.42 :547.551.43

# CHARGE TRANSFER COMPLEXES OF SOME SUBSTITUTED PHENOXI-ANILINES

D. WANG, V. EM. SAHINI*

The optical spectra of the charge transfer complexes formed by some substituted 4 phenoxy-anilines with p-chloranil, iodine, tetracyanoehylene, and dichloro-diciano-p-benzoquinone as accepters are discussed. The values of the energies of the charge transfer bands were used to obtain the ionization potential of the donors. The equilibrium constants and the thermodynamic data were discussed in comparison with those of aniline and p-anisidine. Linear relationship was found to relate log °K with the basicities of the amine.

Charge transfer complexes, with aromatic amines as proton donors, have been intensively studied by both ultraviolet and infrared spectrometry [1—6], but in the literature there are no reports concerning the charge transfer complexes of 4-phenoxyanilines.

In the present paper we present the spectral behaviour and the thermodynamic properties of several charge transfer (CT) complexes formed by some substituted 4-phenoxy-anilines with p-chloranil (PCA), iodine, tetracyanoethylene (TCNE) and 2, 3-dichloro-5, 6-dicianopbenzoquinone (DDPQ) as acceptors.

## Experimental

The compounds studied as donors were 4-phenoxy-(I), 3-chloro-4-phenoxy-(II); 3-chloro-4-(p-chloro)-phenoxy-(III) and 3-chloro-4(p-t-butyl)-phenoxy-aniline (IV). Carbon tetrachloride, methylene chloride, chloroform, ethylene dichloride and nitromethane were used as solvents.

The range of concentrations was $10^{-2}$—$10^{-3}$ M for both donor and acceptor.

The spectra were recorded within the range 300—600 nm on a C. Zeiss-Jena Specord UV-Vis spectrophotometer. Quartz cells with path length of 1 cm were used in a temperature regulated cell holder. The temperature was varied over a range from 288°K to 320°K.

* Univ. Beijing, China ; Prof. Ph. D., Chair of Physical Chemistry

The spectra of the studied complexes are time dependent due to the subsequent reactions. Therefore the spectra were recorded just after the preparation (within one minute).

The infrared spectra were recorded on a Zeiss Specord IR 71 spectrophotometer using carbon tetrachloride as solvent.

## Results and Discussion

The absorption spectra of the mixture of 4-phenoxy-anilines with acceptors showed new bands characteristic of molecular complexes different from that of the individual compounds. Absorption maxima of CT complexes formed by different acceptors with 4-phenoxy-anilines in methylene chloride are given in Table 1.

*Table 1*

**The wavenumbers of the charge transfer bands** ($cm^{-1} \times 10^3$)

| Donor | Acceptor | | | |
|---|---|---|---|---|
| | $I_2$ | DDPQ | PCA | TCNE |
| I | 25,62 | 21,75 | 18,84 | 16,88 |
| II | 28,24 | 21,76 | 18,72 | 17,68 |
| III | 28,08 | 20,72 | 19,36 | 17,76 |
| IV | 28,40 | 21,60 | 19,28 | 17,20 |

Figures 1 and 2 present the CT bands of complexes formed by 4-phenoxy-anilines, aniline and p-anisidine with tetracyanoethylene and chloranil.

Both the phenoxy and methoxy substitution of aniline induces a shift in the charge transfer band towards longer wavelengths. This effect is much larger for p-anisidine. The charge transfer bands of 4-phenoxy-aniline substituted with chlorine atoms present a hypsochromic shift comparatively with those of 4-phenoxy-aniline, indicating a decrease of the donating properties of the molecule by the chlorosubstitution. The polarity of the solvent acts in the same direction as the electronegative substituents.

The absorption spectra of the mixtures of substituted anilines with PCA, TCNE and DDPQ as acceptors showed besides the band in the region $17-22\ 10^3\ cm^{-1}$ another band at $26-27\ 10^3\ cm^{-1}$. The intensity of this second band increases gradually in time and also with the increasing temperature. The position of this band and the change in time of the visible spectra of these complexes depend both on the acceptor-donor nature and solvent.

This behaviour indicates that a reaction product was formed, as it was observed for aniline [3].

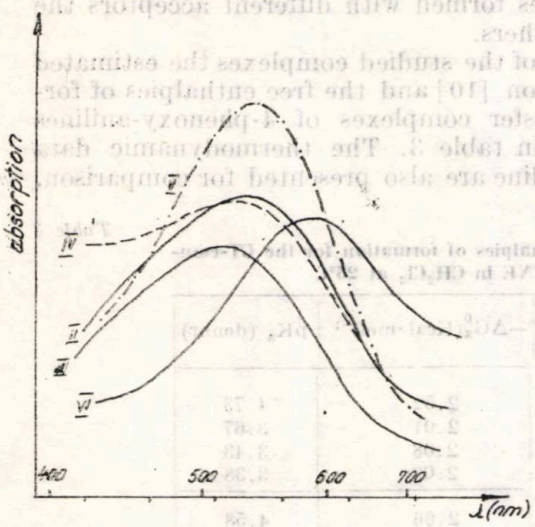



Fig. 1. — Charge transfer band of complexes formed by the donors I—IV, aniline (V) and p-anisidine (VI) with TCNE in $CH_2Cl_2$.

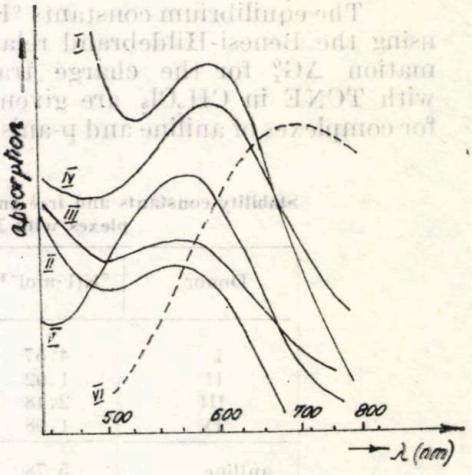



Fig. 2. — Charge transfer band of complexes formed by the donors II-IV, aniline (V) and p-anisidine (VI) with PCA in $CH_2Cl_2$.

The energy values of the charge transfer bands were used to obtain the ionization potential $I_p$ of the donors, which are collected in table 2.

*Table 2*

**Ionisation potentials $I_p$ (eV) of the donors obtained from the charge transfer complexes energy**

| Donor | Acceptor* | | | $I_p$(calc)** |
|---|---|---|---|---|
| | Iodine | PCA | TCNE | |
| p-anisidine | 7.52 | 7.54 | 7.41 | 7.47 |
| I | 7.24 | 7.70 | 7.77 | 8.24 |
| II | 7.62 | 7.74 | 7.89 | 8.07 |
| III | 7.60 | 7.83 | 7.91 | 7.93 |
| IV | 7.65 | 7.82 | 7.82 | — |

* The constants which enter in relation $h\nu_{CTS} = (aI + b)eV$, are [7—9]; $a = 0.87$, $b = -3.6$ for iodine; $a = 0.89$, $b = 5.13$ for PCA and $a = 0.82$, $b = -4.28$ for TCNE

** Theoretical ionization potentials were calculated using the following parameter values: $I_{\ddot{O}} = -30.07$ eV; $I_{\ddot{N}} = -25.73$eV; $I_{\ddot{Cl}} = -24.37$ eV; $\gamma_{CC} = 11.13$ eV; $\gamma_{NN} = 16.75$ eV; $\gamma_{ClCl} = 13$ eV; $\gamma_{00} = 19.24$ eV; $\beta_{CC} = -2.39$ eV; $\beta_{CO} = -2.5$ eV; $\beta_{CN} = -2.30$eV; $\beta_{CCl} = -2.20$ eV

In this table the theoretical ionization potentials are also given, computed using SCF-MO method in the Pariser-Parr-Pople approximation.

For charge transfer complexes formed with different acceptors the values of $I_p$ are closed to each others.

The equilibrium constants °K of the studied complexes the estimated using the Benesi-Hildebrand relation [10] and the free enthalpies of formation $\Delta G_x^0$ for the charge transfer complexes of 4-phenoxy-anilines with TCNE in $CH_2Cl_2$ are given in table 3. The thermodynamic data for complexes of aniline and p-anisidine are also presented for comparison.

*Table 3*

**Stability constants and free enthalpies of formation for the CT-complexes with TCNE in $CH_2Cl_2$ at 25°C**

| Donor | °K(l·mol$^{-1}$) | $-\Delta G_x^0$(Kcal·mol)$^{-1}$ | $pK_a$ (donor) |
|---|---|---|---|
| I | 4.57 | 2.52 | 4.73 |
| II | 1.92 | 2.01 | 3.67 |
| III | 2.18 | 2.08 | 3.43 |
| IV | 1.98 | 2.03 | 3.38 |
| aniline | 5.78 | 2.66 | 4.58 |
| p-anisidine | 7.30 | 2.80 | 5.36 |

The heat of formation and entropy charge were evaluated from a van't Hoff plot of the values of the equilibrium constant at different temperature vs 1/T.

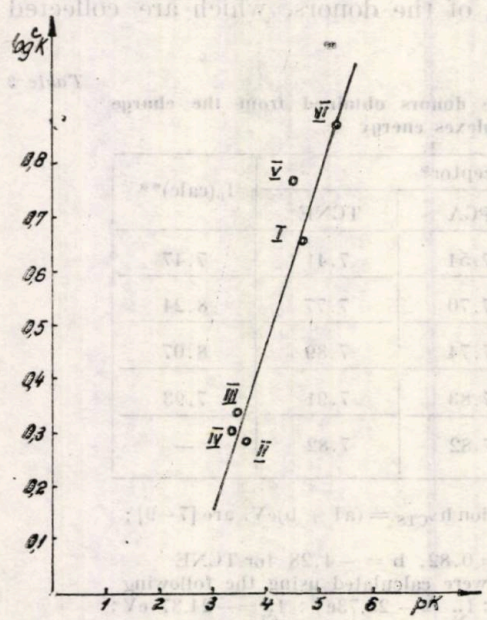



Fig. 3.—Plot of log °K vs the $pK_a$ of 4 phenoxy-anilines (I—IV), p-anisidine (V) and aniline (VI).

The equilibrium constants for the charge transfer complexes of subsittuted 4-phenoxy-anilines are smaler than the values of °K for the complexes of aniline and p-anisidine in agreement with the decrease of their basicities.

The linear dependence of log °K and the basicity of the donor molecule is shown in fig. 3.

The constants of TCNE complexes are higher than those of chloranil complexes (table 4) proving the greater stability of TCNE complexes.

The greatest values of the equilibrium constants were obtained for the iodine complexes. The values of °K for the iodine complexes formed by donors II and IV are 23.45 and 27.75 l.mol$^{-1}$ respectively indicating a greater sta-

*Table 4*

**Thermodynamic parameters of chloranil complexes in $CCl_4$**

| Donor | $^cK(1 \cdot mol^{-1})$ | $-\Delta H_x^0$(Kcal · mol$^{-1}$) | $-\Delta G_x^0$(Kcal · mol$^{-1}$) | $-\Delta S_x^0$(cal. mol) |
|---|---|---|---|---|
| II | 1.15 | 1.69 | 1.46 | 0.75 |
| IV | 0.86 | 1.47 | 1.30 | 0.57 |

bility of the iodine complexes comparatively with those of chloranil and TCNE.

The infrared spectra of both free and complexed p-phenoxy-anilines were recorded in the 3200—3600 $cm^{-1}$ range in order to investigate the shift of the fundamental $NH_2$ stretching vibrations on complex formation. The fundamental symmetric and asymmetric vibrations of the amino group in complexed 4-phenoxy-anilines were shifted towards lower frequencies with respect to those of the uncomplexed compounds. The shifts for the complexes in $CCl_4$ are more pronounced for TCNE [40—60 $cm^{-1}$] than for chloranil [15—25 $cm^{-1}$].

## REFERENCES

1. *W. R. Carper, R. M. Hedges, H. N. Simpson,* J. Phys. Chem., 69, 1707 (1965)
2. *N. S. Isacs,* J. Chem. Soc. B, 1966, 1053
3. *T. Nogami, K. Yoshihara, H. Kosoya, S. Nagakura,* J. Phys. Chem. 73, 2670 (1969)
4. *Mariana Ciureanu, V. E. Sahini,* Revue Roumaine de Chimie 24, 655 (1979)
5. *D. C. Mukherjee, A. K. Chandra,* J. Phys. Chem. 68, 477 (1964)
6. *Mariana Ciureanu,* Advances in Molecular Relaxation and Interaction Processes 15, 25 (1979)
7. *P. G. Farrell, J. Newton,* J. Phys. Chem. 69, 3506 (1965)
8. *H. M. Mc Connell, J. S. Ham, J. R. Platt,* J. Chem. Phys. 21, 66 (1953)
9. *R. Foster,* Nature (London) 183, 1253 (1959)
10. *H. A. Benesi, J. H. Hildebrand,* J. Amer. Chem. Soc. 71, 2703 (1949)

**Complecși de transfer de sarcină a unor fenoxianiline substituite**

Se prezintă spectrele optice ale complecșilor de transfer de sarcină formați de cîteva 4-fenoxi-aniline substituite cu p-cloranil, iod, tetracianoetilenă și diciano-p-benzochinonă ca acceptori. Au fost obținute potențialul de ionizare a donorilor, constantele de echilibru și alte mărimi termodinamice, analizate în comparație cu cele ale anilinei și p-anisidinei. Bazicitatea aminelor variază liniar cu constanta de echilibru.

C.Z.: 628.54:669.587
541.18

# VALORIFICAREA NĂMOLURILOR SEPARATE LA EPURAREA APELOR UZATE PROVENITE DE LA ACOPERIRI GALVANICE

VETURIA GHEDERIM, N. FRANK, SZ. LANYI, IRINA CONSTANTINESCU, I. CONSTANTINESCU *

Problema valorificării constituenților unor nămoluri rezultate de la epurarea apelor reziduale provenite de la instalațiile de acoperiri galvanice a stat în atenția autorilor, soluțiile stabilite și expuse în prezentul articol căutînd să rezolve favorabil această problemă.

Preocupările unor categorii largi de specialiști se îndreaptă spre domeniul economiei deșeurilor. În esență, aceste preocupări se traduc prin minimalizarea cheltuielilor legate de deșeuri, respectiv de controlul formării, depozitării, eliminării, transportului și valorificării acestora.

În categoria deșeuri se înglobează și nămolurile provenite din epurarea apelor uzate, nămoluri ce sînt în continuă creștere cantitativă și complexitate, datorită creșterii numărului instalațiilor de epurare și condițiilor impuse la evacuarea apelor epurate. Atenția sporită ce se acordă acestor nămoluri vizează atît acțiunile de prevenire și combatere a poluării mediului înconjurător, cît și cele legate de valorificarea unor substanțe utile ce le conțin.

Abordarea unitară a problemelor de gospodărire a nămolurilor pentru aceste două aspecte, conduce la lărgirea noțiunii de gospodărire a nămolurilor prin posibilitatea rezolvării sistematice a lanțului generare-prelucrare-valorificare.

Nămolurile se pot defini ca sisteme coloidale complexe, constituite dintr-o fază lichidă apoasă și una solidă, formate și separate de procesele de epurare, deci inevitabil legate de un proces industrial, sau în general, de orice activitate umană și care pentru o utilizare ulterioară necesită un nou efort.

De asemenea, încadrarea nămolurilor în categoria generală de deșeuri ilustrează și dificultățile create de acestea, datorită volumelor mari pe care le ocupă, respectiv a conținutului de apă. Aceasta este valabil și pentru acele nămoluri care din punct de vedere chimic sau fizic sînt inofensive sau chiar inerte.

---

* Șef lucrări dr. ing.; Asist. ing.; Șef lucrări dr. ing.; Șef lucrări dr ing.; Prof. dr. ing., Catedra chimie anorganică

Nămolurile provenite prin epurarea apelor uzate de la acoperiri galvanice sînt constituite în principal din hidroxizi de crom, de nichel, de cadmiu, de cupru, de zinc, alături și de alți compuși greu solubili.

Recuperarea și valorificarea acestor nămoluri este cu atît mai necesară în condițiile țării noastre, cu cît o serie de minereuri și compuși provin din import.

În vederea elaborării unor măsuri tehnico-economice și organizatorice, în scopul unei valorificări cît mai raționale, este necesară caracterizarea cantitativă și calitativă, respectiv realizarea unui bilanț al acestor nămoluri, provenite din întreprinderile din țară prevăzute cu tehnologii de prelucrare chimică a suprafețelor metalice. S-au efectuat măsurători și prelevări de probe din stațiile de epurare de profil. Cantitatea de nămol ce se formează în procesele de acoperiri galvanice este prezentată în tabelul 1, iar compoziția lor chimică, în tabelul 2.

*Tabelul 1*

**Cantități de nămoluri evacuate**

| Proveniența nămolului | Umiditate | Cantități de nămol t.s.u/an |
|---|---|---|
| Întreprinderi constructoare de mașini | 70 | 15—20 |
| Întreprinderi de articole electrotehnice | 80 | 15 |
| Întreprinderi de produse electronice | 70 | 10 |
| Întreprinderi de articole electrocasnice | 70 | 20 |
| Întreprinderi de articole casnice | 97,5 | 10—12 |

*Tabelul 2*

**Compoziția chimică a unor nămoluri provenite de la acoperiri galvanice**

| Proveniența nămolului | Compoziția chimică % substanță uscată | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | Cr | Ni | Cd | Cu | Zn | Fe |
| Intreprinderi constructoare de mașini | 9,50 | — | 1,20 | 1,90 | 4,98 | 9,00 |
| Intreprinderi de articole electrotehnice | 14,90 | 1,00 | — | 7,75 | 3,20 | — |
| Intreprinderi de produse electronice | 1,42 | 1,00 | 5,06 | 2,75 | 0,06 | 11,12 |
| Intreprinderi de articole electrocasnice | 4,96 | 3,12 | 1,03 | 11,50 | 4,87 | 9,37 |
| Intreprinderi de articole casnice | 2,30 | 16,62 | 7,31 | 1,87 | — | 10,20 |

Compoziția chimică a nămolurilor este relativ constantă, în timp ce pentru aceeași sursă se apreciază evaluarea anuală medie pentru fiecare întreprindere în care se efectuează acoperiri galvanice 8—12 tone/an (tabelul 3).

*Tabelul*

**Variația în timp a compoziției chimice a nămolurilor**

| Proveniența nomălurilor | Nr. probă | Cr | Ni | Cd | Cu | Zn | Fe |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Intreprinderi de produse electronice | 1 | 1,42 | 0,56 | 4,25 | 2,62 | 9,25 | 11,12 |
| | 2 | 1,37 | 1,00 | 5,06 | 2,75 | 0,06 | 11,12 |
| | 3 | 1,40 | 1,05 | 5,06 | 2,75 | 9,68 | 10,50 |
| | 4 | 1,37 | 0,88 | 6,87 | 2,84 | 8,90 | 11,12 |

În afara cantităților de nămol separate în mod curent există importante acumulări de nămol în halde sau recipienți de depozitare.

Pentru o serie de platforme industriale, regionalizarea prelucrării și valorificării nămolurilor, inclusiv a depozătirii ordonate a acestora reprezintă soluția de eliminare finală optimă, atît din punct de vedere tehnic cît și economic.

Stabilirea celor mai adecvate măsuri tehnico-economice și organizatorice (1), în scopul valorificării acestor nămoluri a necesitat elaborarea unui model de sistematizare (fig. 1).

Se consideră obținerea în urma unui proces de producție al unui (unor) produs dorit (PD) și, de asemenea, al unui (unor) produs nedorit (PN). Produsul nedorit poate fi în totalitate descărcat în mediul înconjurător, separîndu-se ca nămol din stațiile de epurare, fie poate fi recuperat parțial sau în totalitate, din diversele puncte ale fluxului tehnologic, sau din diverse puncte ale altor tehnologii, inclusiv cele de epurare, respectiv de prelucrare a nămolurilor. În mod evident, pentru realizarea unor beneficii maxime, gradul de formare al nămolurilor trebuie să fie coborît, iar gradul lor de recuperare cît mai mare. Orice modificare a produselor nedorite (prelucrarea acestora), fără a fi însoțită de recuperarea lor, reprezintă o cheltuială ce împovărează cheltuielile de producție (formarea produsului dorit) și trebuie cuantificată în acest sens.

Formarea unui deșeu poate primi următoarea expresie :

$$D_{git} = f(MP, PT, PC) \quad (1)$$

în care :

$D_{git}$ — reprezintă cantitatea de deșeu (i) generat în timpul (t)
MP — tipul, caracteristicile, sortimentele, proveniența, prețul materiei prime ;
PT — tipul procesului tehnologic, inclusiv tehnologiile de recuperare, consumurile de energie ;
PC — tipul, caracteristicile, standardul, sortimentele, prețul produsului dorit obținut.

Această relație are valabilitate în situația în care deșeul respectiv poate fi descărcat în mediul înconjurător fără restricții.

În cazul formării nămolurilor, care nu se pot descărca fără restricții în mediul înconjurător, se poate scrie expresia :

$$N_{dit} = f(MP, PT, PC, PN, TMPN), \text{ în care :} \quad (2)$$

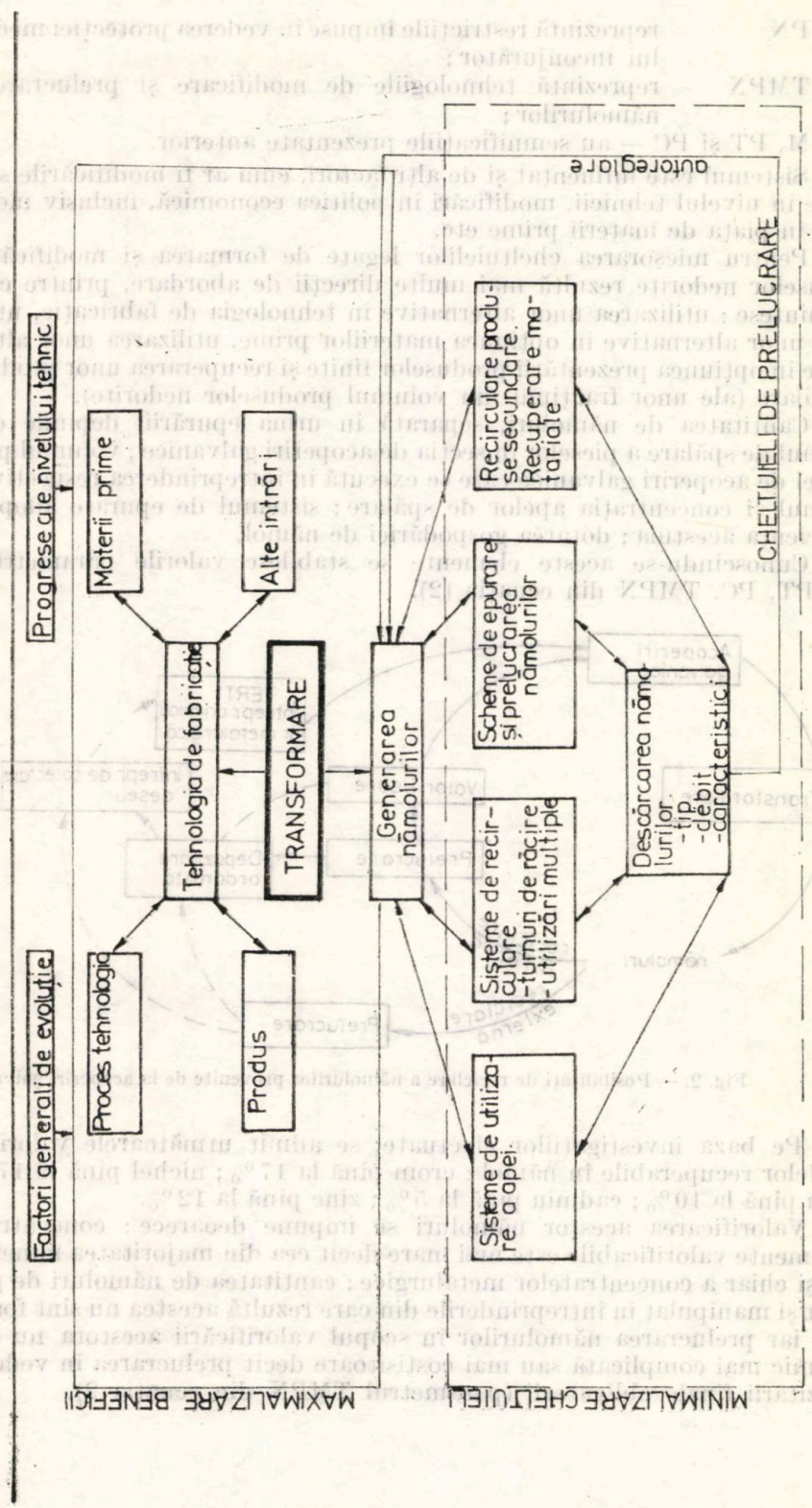



Fig. 1. — Model de sistematizare a acțiunilor de gospodărire a nămolurilor

PN — reprezintă restricțiile impuse în vederea protecției mediului înconjurător;

TMPN — reprezintă tehnologiile de modificare și prelucrare a nămolurilor;

M, PT și PC — au semnificațiile prezentate anterior.

Sistemul este influențat și de alți factori, cum ar fi modificările survenite în nivelul tehnicii, modificări în politica economică, inclusiv modificări în piața de materii prime etc.

Pentru micșorarea cheltuielilor legate de formarea și modificările produselor nedorite rezultă mai multe direcții de abordare, printre care se amintesc: utilizarea unor alternative în tehnologia de fabricație, utilizarea unor alternative în opțiunea materiilor prime, utilizarea unor alternative în opțiunea prezentării produselor finite și recuperarea unor produse secundare (ale unor fracțiuni din volumul produselor nedorite).

Cantitatea de nămoluri, separată în urma epurării, depinde de: sistemul de spălare a pieselor în secția de acoperiri galvanice; volumul producției de acoperiri galvanice care se execută în întreprinderea respectivă; volumul și concentrația apelor de spălare; sistemul de epurare adoptat și eficiența acestuia; dotarea gospodăriei de nămol.

Cunoscîndu-se aceste elemente se stabilesc valorile parametrilor MP, PT, PC, TMPN din ecuația (2).

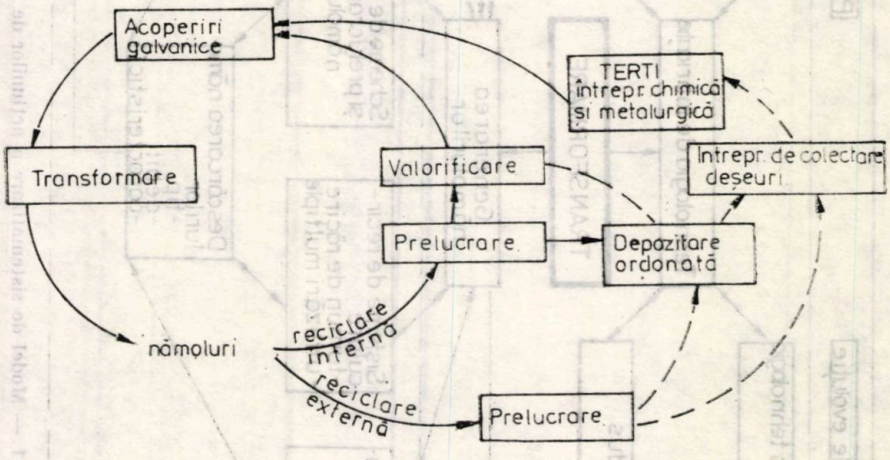



Fig. 2. — Posibilități de reciclare a nămolurilor provenite de la acoperiri galvanic

Pe baza investigațiilor efectuate, se admit următoarele valori ale metalelor recuperabile în nămol: crom pînă la 17%; nichel pînă la 17%; cupru pînă la 10%; cadmiu pînă la 5%; zinc pînă la 12%.

Valorificarea acestor nămoluri se impune deoarece: concentrația în elemente valorificabile este mai mare decît cea din majoritatea minereurilor și chiar a concentratelor metalurgice; cantitatea de nămoluri de prelucrat și manipulat în întreprinderile din care rezultă acestea nu sînt foarte mari, iar prelucrarea nămolurilor în scopul valorificării acestora nu este cu nimic mai complicată sau mai costisitoare decît prelucrarea în vederea depozitării finale obligatorii (parametrul TMPN din ecuația 2).

În cadrul cercetărilor efectuate s-au elaborat variante tehnologice originale de recuperare și valorificare a acestor nămoluri, fie în instalații special concepute, fie în urma unor modificări în întreprinderi chimice și metalurgice existente.

Recuperarea elementelor din nămoluri se poate efectua după o schemă prezentată în fig. 2. Variantele optime de valorificare sînt : utilizarea în aceeași întreprindere din care provin ; comercializarea în vederea valorificării în întreprinderi de profil ; schimbarea cu compuși echivalenți ce pot fi utilizați la acoperiri galvanice.

Varianta utilizării nămolurilor în aceeași întreprindere prin construirea unei instalații de recuperare depinde de: cantitatea de nămol; concentrația acestuia în elemente valorificabile și natura lor de cheltuielile legate de transportul nămolurilor ; restricțiile legate de depozitarea nămolurilor și restricțiile impuse de puritatea sau calitatea produsului recuperat.

Varianta valorificării centralizate a nămolurilor în condiții economice avantajoase, prin prelucrare în întreprinderi metalurgice sau chimice, depinde de obligativitatea respectării unor compoziții minime pentru elementele valorificabile, respectiv maxime pentru elementele însoțitoare, pierderea unor metale în favoarea valorificării altora, compoziția nămolurilor fiind mult mai complexă decît structura liniilor de fabricație a întreprinderilor metalurgice axate pe prelucrarea minereurilor și a concentratelor clasice ; sporirea cheltuielilor legate de transportul nămolului și construirea unor depozite de nămoluri intermediare necesare pentru acumularea unei cantități de nămol care să aibe o compoziție relativ uniformă. În multe cazuri depozitarea este necesară pentru acumularea nămolului pînă la elaborarea și aplicarea unor tehnologii care să asigure valorificarea tuturor elementelor economice recuperabile, dar pentru care în momentul formării și colectării acestora nu există o tehnologie de recuperare corespunzătoare.

Aceste variante care trebuie detaliate de la caz la caz, pentru fiecare întreprindere în parte, în vederea adoptării soluției optime, conduc spre acea soluție ideală a DESCĂRCĂRII NULE DE DEȘEURI, care trebuie înțeleasă ca un principiu, respectiv ca o tendință și nu ca o sarcină în afara rațiunilor tehnico-economice.

## Concluzii

Nămolurile separate de la epurarea apelor uzate, provenite de la acoperiri galvanice, constituie un material cu o compoziție similară minereurilor din care se extrag metale cum ar fi : nichel, cupru și cadmiu. Prelucrarea acestor nămoluri și recuperarea metalelor se poate efectua prin regionalizarea gospodăririi nămolurilor, respectiv prin crearea unor centre de prelucrare și valorificare pe baza unor tehnologii cunoscute și aplicate la scară industrială.

Alegerea tehnologiei de prelucrare și valorificare, trebuie să țină seama de o multitudine de factori care, în final, să conducă la soluționarea corectă a problemelor de protecția mediului înconjurător și la rentabilizarea procesului epurării prin recuperarea metalelor.

BIBLIOGRAFIE

1. Resurse Recycle Wastes, Proc. Am. N. Rest Reg. Antipollut. Conf. 1970
2. *V. Ghederim*, Studii de protecția și epurarea apelor, C.N.A. Vol. XIV București, 1971.
3. *T. F. Zievers, R. Grain*, Plating, 1968, 55, p. 1171
4. *Y. Senoo*, Ger. offen. 2.425.328 (1973)
5. *R. Derry*, Brit. 1.231.572 (1971)
6. Cost Benefit-Analys and Water Pllution Policy Edited by Henry Paskin and Eugen Seskin The Urban Institute, Washington, U.C.

**The Valorification of the Sludge Sepparated at the Waste Water Treatment, Resulted from Galvanic Coating**

The problem of the valorification of the components of some sludge resulted from the waste water treatment, from the installation of galvanic coating was the subject to study of the authors who established, in this article, the solutions to solve this problem.

CZ :. 665.581.095.26
66.095.26
547.313

# RING-OPENING POLYMERIZATION OF CYCLO-OLEFINS I METATHETICAL MECHANISM

HU BINGYONG, CHEN DE QUAN, C. OPRESCU, MARGARETA TOMESCU, GH. HUBCA, M. DIMONIE *

The metathetical mechanism of ring-opening polymerization of cyclopentene and their characteristic features are discussed. The mechanism on the formation of „quasi-cyclopentene", the mechanism on metalo-cyclobutane and the mechanism on carbene chain process are analysed and illustrated.

H. Elenterio [1] first realized of ring-opening polymerization of cyclo-olefins. G. Natta and his co-operators [2] found that trans-polypentenamer is a new kind of elastomer with excellent properties.

In contrast with the traditional addition polymerization of olefins, ring-opening polymerization of cyclo-olefins gives polymers with conservation of initial double bond in the monomer and possesses the unique feature in the process. It is apparently impossible to explain phenomenon in ring-opening polymerization of cyclo-olefins with the theories of the traditional addition polymerization. It is necessary to propose new mechanisms to illustrate the process of ring-opening polymerization.

Scott et al [3] considered for the first that ring-opening polymerization of cycloolefins is a particular case of the general olefin metathesis. Later, the above idea was supported directly by G. Dall'Asta's experiments [4]. Since 1967, several metathesis mechanisms have proposed, of which the mechanism on forming „quasi-cyclobutane" and the carbene mechanism have been the most important.

In our paper, we should try to divide the metathesis mechanisms into two types in terms of bimolecular reaction of single molecular reaction for olefins. In the mechanism of the bimolecular reaction, there are the mechanisms of „quasi-cyclobutane", „eight electro transitional state" and other similar transitional intermediates. In the mechanisms of the single molecular reaction, it is considered that transition metal carbene complex takes part in all process of the reaction, among which some authors put emphasis on the formation intermediates in the process and proposed suggestions about metalo-cyclobutane on other similar intermediates, other authors put on emphasis on the feature of the chain pro-

* Ph. D. eng; Ph. D. eng., China; Eng., Întrep. chimică Dudești; Lecturer Ph. D. eng.; Lecturer Ph. D. eng.; Prof. Ph. D. eng., Chair of Organic Chemistry

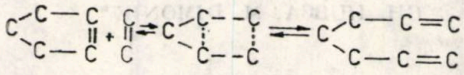
cess and proposed the suggestion comprising steps of initiation, fast chain propagation and termination (or transfer).

The aim of this article is to discuss the metathesis mechanism of ring-opening polymerization of cycloolefins.

**1. The mechanism on the formation of „quasi-cyclobutane" and other similar intermediate**

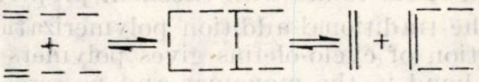
The mechanism on the formation of „quasi-cyclobutane" intermediate is the first suggestion for ring-opening polymerization of cycloolefins.

Ray et al [6] proposed following equation in researching the reaction of disproportionation between cyclopentene and ethylene :



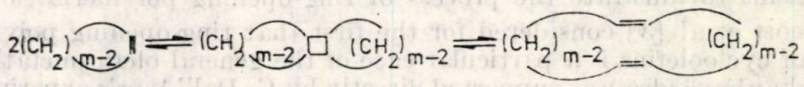
(1)

Brandshow et al [5] first suggested the „quasi-cyclobutane" intermediate, formed during the reaction of olefin disproportionation. Now, the conception of „quasi-cyclobutane" is widely used to mean a four member cycle derivative with alkyl substitutes. In study of the disproportionation of butene — 1 over $C_0-M_0$ catalyst the following equation was proposed to explain the products obtained from reaction :



(2)

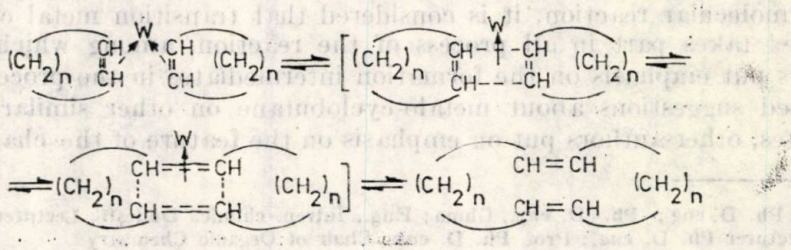
Wasserman et al [7] proposed following equation as they investigated the synthesis of macrocycle compounds from cyclooctene :



(3)

They postulated „quasi-cyclobutane" intermediate as shown in scheme II.

Later, Scott et al [3] proposed following more complete bimolecular equation for ring-opening polymerization of cycloolefins and showed clearly that ring-opening polymerization of cycloolefins was a particular case in olefin metathesis. Then, the mechanism on the formation of quasi-cyclobutane" intermediate in ring-opening polymerization of cycloolefins was really established :



(4)

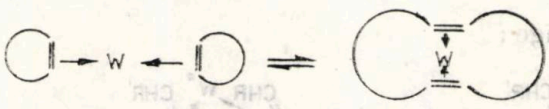
According to this mechanism, two olefin molecules react each other by the effect of the catalyst to form a „quasi-cyclobutane" intermediate which then rearranges to give a new macrocyclo-olefin product and results gradually formation of dimer, trimer,... polymer. At that time, the mechanism on the „quasi-cyclobutane" was supported by a series of experiments involved in olefin metathesis and ring-opening polymerization [7—10].

All the results are in favour the mechanism on the formation of „quasi-cyclobutane" intermediate. Moreover, some problems were conveniently elucidated at that time with above suggestion.

First of all, products resulting from the disproportionation of low olefins would be clearly explained with help of this mechanism.

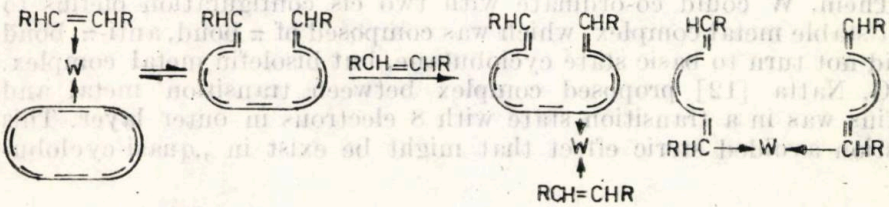
Second, according to this mechanism, the position of ring-opening polymerization was judged correctly with experiments.

Third, after adding chain olefin in to ring-opening polymerization system the molecular weight reduction of polymer could be explained satisfactorily with this mechanism. According to metathesis mechanism, the growth of the molecular weight could be considered as the result affecting by two opposite processes : one is the metathesis between two molecules, which would result to form a greater molecule and raise the molecular weight of products, as shown in following equation toward right; the another is internal metathesis of macromolecule under the effect of the same catalyst, which would result two less cyclo-molecules, as shown following equation toward left. In this case, the metathesis will be continued as long as catalyst is still active, resulting the redistribution of the molecular weight.




(5)

When certain chain olefin is introduced into the polymerization system above case will be changed, these chain olefin molecules will react with the internal double bond of the macrocycle molecule by metathesis, and the chain macromolecules resulted from ring-opening would react further with these chain olefin by metathesis in the presence of same catalyst, causing breakdown of macromolecule and reduction of the molecular weight.




(6)

When this mechanism was further researched, some problems were arised, which included mainly in severaly aspects as below :

First, these were not sufficient theoretical elucidation and experimental evidence on the existence, formation and feature of „quasi-cyclo-

butane" intermediate. It is not clear that how saturated cyclobutane can coordinate or complex with transition metal atom etc.

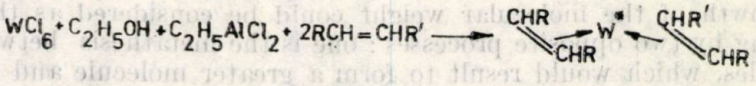
Second, four carbon atom cycle located in a plane could not have reactivity under the effect of metathesis catalyst, moreover there would exist severe steric effect in substituted four member cycle. It is difficult to elucidate its role in the whole reaction process.

Third, it is difficult to explain with stepwise polymerization that the formation of high molecular weigh polymer is observed in the initial stage of ring-opening polymerization.

However, within the field of bimolecular reaction, we shall also introduce some other suggestions which are similar with „quasi-cyclobutane" intermediate.

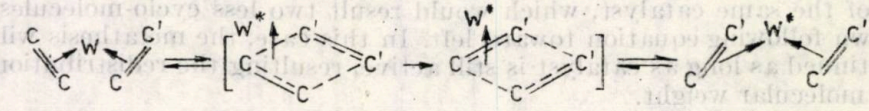
N. Calderon et al [11] has some reservations on „quasi-cyclobutane" intermediate proposed by Brandshow [5] and considered the mechanism involving three steps as below :

1) Bisolefin-metal complex formation :



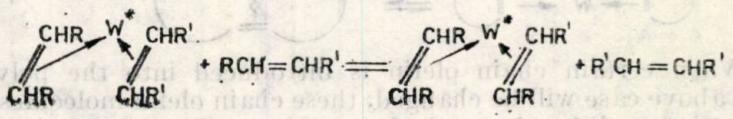

(7)

2) Transalkylidenation :




(8)

3) Olefin exchange :

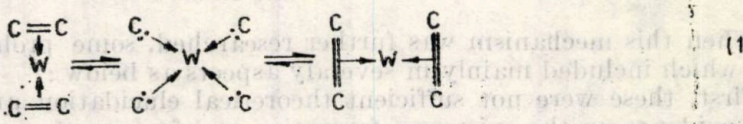



(9)

They considered that intermediate complex formed by interaction of W and $C_2H_5AlCl_2$ in presence of olefin. Reduction of transition metal halides by organo-aluminium compound was known resulting lower valence of W.

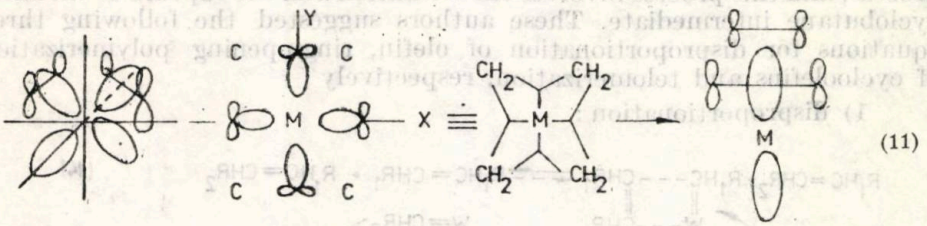
Them, W could co-ordinate with two cis configuration olefins to form a stable metal complex, which was composed of $\pi$ bond, anti-$\pi$ bond and did not turn to basic state cyclobutane, but bisolefin metal complex.

G. Natta [12] proposed complex between transition metal and bisolefins was in a transition state with 8 electrons in outer layer. This suggestion avoided steric effect that might be exist in „quasi-cyclobutane".




(10)

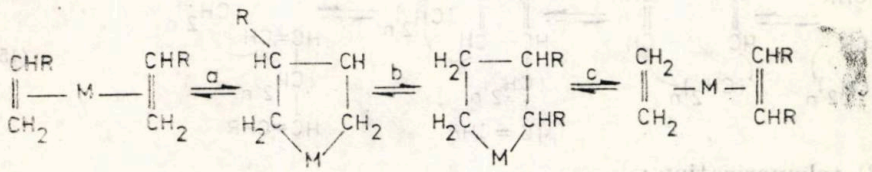
G. S. Lewandos et al [13] proposed that four carbon atoms of intermediate could not be considered a cycle cyclobutane. The suggested in the disproportionation of the simplest olefin — ethylene that ethylene molecule first reacted with transition metal to form αethylene complex as I, then it could turn to multiple center complex as II, where bond formation was resulted from a basic set of metal atomic orbitals and four methylene units molecular orbital figure is given as below. System II could turn to initial material along X axis, but it could form disproportionation products along Y axis.




(11)

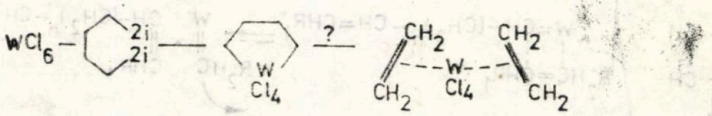
I II III

Grubbs et al [15] accepted Katz's [16] and Cassar's [17] opinions on metal-σ C bond intermediate and expressed metathesis mechanism of olefins as following: (a) a rearrangement of the complexed olefins to a metallocyclic intermediate followed by (b) rearrangement of A to B and (c) reversal of step a.




(12)

The rearrangement of A into B may involve a symmetrical intermediate. They designed a series of experiments in order to model this intermediate product, for example, the product obtained from the reaction 1,4-dilithium butane and $WCl_6$, may be similar with that from metathesis of olefin.




(13)

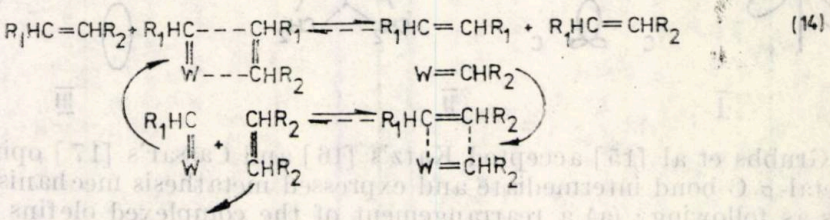
The mechanisms of „quasi-cyclobutane" and other similar intermediate possess common characteristics: they were all based on the bimolecular reaction of olefin and considered a special intermediate existing in the process which then transformed a new olefin in metathesis of chain olefins, and a cyclo oligomer in ring-opening polymerization of cycloolefins.

## 2. The mechanism on the formation of metallocyclobutane

Instead of the bimolecular mechanism, single molecular mechanism was proposed by some authors. They all considered that transition metal carbene complex would enter into metathesis reaction.

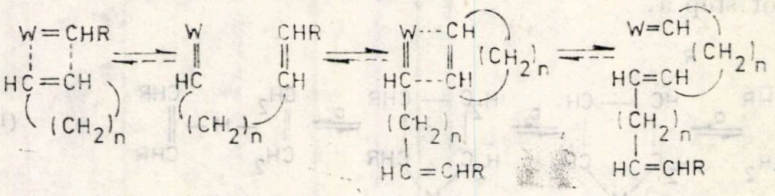
Harrisson and Chauvin [18] proposed single molecular carbene mechanism when they researched telomerization of cyclopentene with pentene-2 in the presence of W catalytic system. They considered the olefin would coordinate on the transition metal atom during the metathesis process, and this process involves the formation and the rupture of metallocyclobutane intermediate. These authors suggested the following three equations for disproportionation of olefin, ring-opening polymerization of cycloolefins and telomerization, respectively :

1) disproportionation :



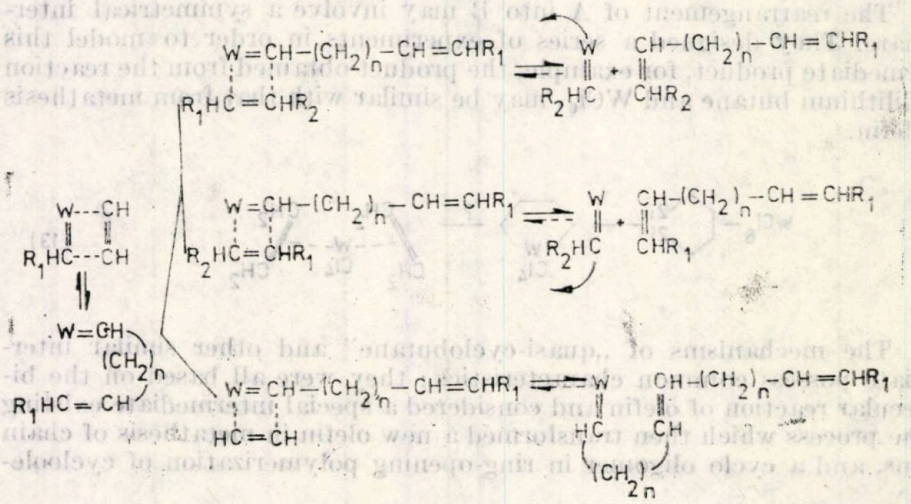
(14)

2) ring-opening polymerization :



(15)

3) telomerization :

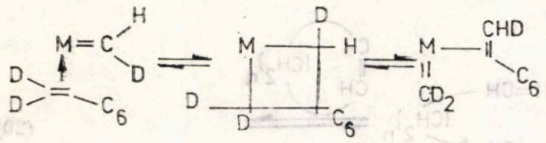


(16)

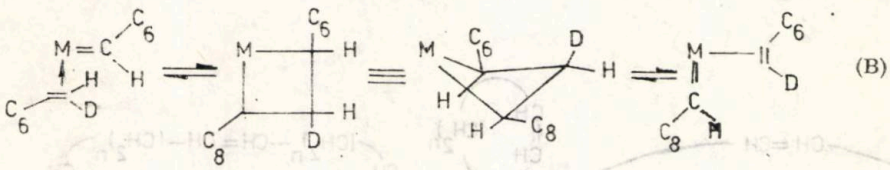
On these bases, they explained satisfactorily the products formed in the telomerization of cyclopentene with pentene-2 and made a statistics. The result was well coincided with the experimental data.

In comparison with „quasi-cyclobutane" mechanism, this mechanism possesses two important differences. First, instead of bimolecular olefins only single molecular olefin reacts with the active center. Second, the transition intermediate proposed here is a four member of cycle atoms. We call such four member cycle intermediates as „metallocyclobutane" complex.

The feature of the metallocyclobutane was further studied by Casey et al [19] who proposed that the intermediate might polarized, and might possess packed configuration. They studied the degenerate metathesis between octane-1, $d_2$-1, and (z) decene-1, $d_1$-1. Identification of the side product implies that the reaction took place according to equation B:



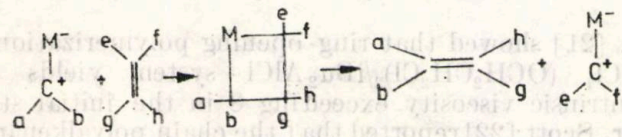

(A) (17)




(B)

They considered that should the reaction proceed along the route A, the stereo-isomer (z) and (E)-decene-1, $d_1$ obtained from the reaction would be in ratio 1 : 1. In fact, this ratio varied between 1.3 and 2.4, depending on the catalytic system, which could only be explained by the route B.

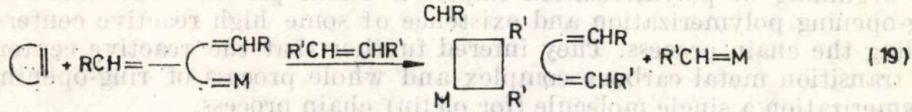
Katz et al [29] described more detailed this mechanism and proposed the following equation:




(18)

(where M means the transition metal in carbene complex : a, b, c, d, e, f means H atom of alkyl groups).

They accepted the suggestion in which the high molecular weight of the polymers formed early in the reaction of cycloolefins was a natural consequence of the following scheme:

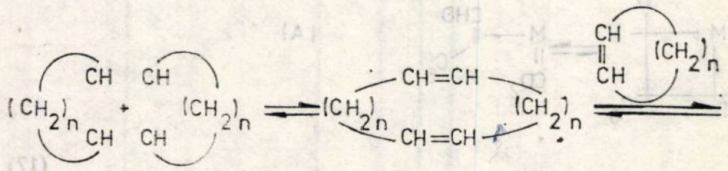



(19)

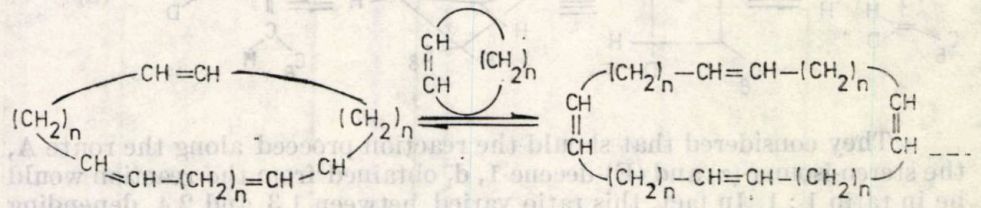
So far mechanism on the metallocyclobutane is mainly used to explain metathesis of olefin. It has been rarely reported to illustrate the process of ring-opening polymerization. And even in the metathesis of olefins, some authors still stress that there are not enough evidences to prove whether carbene is formed and it is just a real catalyst during the reaction, which shows that investigation on the mechanism will go on more profoundly.

### 3. The mechanism on carbene chain process

As described in section 1 the mechanism of bimolecular reaction in which „quasi-cyclobutane" was representative infered that ring-opening polymerization of cycloolefins proceeds step by step [6]. According to this mechanism, the main product in the initial stage of polymerization must be low molecular weight oligomer as shown in following equation :



(20)



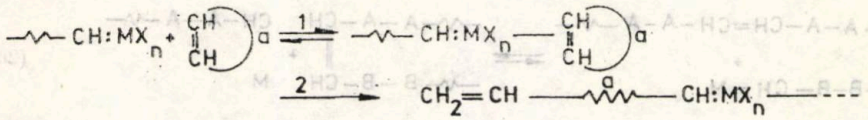
Polymerization process proceeds through dimer, trimer, tetramer... etc., namely, polymer molecule grows gradually through the form of cyclo-oligomer. However, it met difficulty to explain experimental results with above inference.

Early Günther P. [21] showed that ring-opening polymerization of cyclopentene with $WCl_4$ $(OCH_2CH_2Cl)_2/iBu_2AlCl$ system yields the polypentenamer with intrinsic viscosity exceeding 8 in the initial stage of polymerization. Later, Scott [22] reported that the chain polyalkenamer obtained from ring-opening polymerization was composed of two parts. One, as much as 85 % was high molecular weight polymer, the other, 15 %, was low molecular weight (400—500) cyclo oligomer.

Dolgoplosk et al [23, 24[ have published a series of papers in which they consider that the formation of high molecular weight polymer at the beginning of polymerization impies a chain process mechanism in ring-opening polymerization and existence of some high reactive centers, leading the chain process. They infered further that the reactive centers are transition metal carbene complex and whole process of ring-opening polymerization a single molecule (for olefin) chain process.

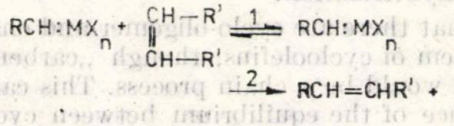
Dolgoplosk et al designed a number of catalytic systems containing $WCl_6$ and diazocompounds. Were investigated many other catalytic systems which could produce carbene complex, for example, $(CH_3)_3SiCH_2Li$, $[(CH_3)_3SiCH_2]$ Mg and $[(CH_3)_3SiCH_2]$ Ti with $WCl_6$; $(CH_3)_3SiCH_2Li$ with $MoCl_5$ and $TaCl_5$; and $(CH_3)_3GeCH_2Li$ with $WCl_6$.

According the carbene mechanism, chain propagation process of ring-opening polymerization of cycloolefins may be imagine as two steps :




(21)

Similarly, there are two steps for metathesis of olefins :

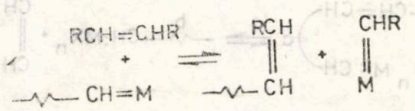



(22)

The first stage represents a reversible process of monomer coordination to the transition metal, which depends a considerable extent on steric factor, for example, cis- or trans- configuration of the double bonds, the structure of the carbon skeleton of the monomer etc. The second stage is monomer insertion into the chain, which may be reversible in the sence of polymer-monomer equlibrium. Obviously, both two stages are single molecule process. Recently, A. J. Amass et al [25] explained the chain process of polymerization through carbene by means of molecular orbital theory.

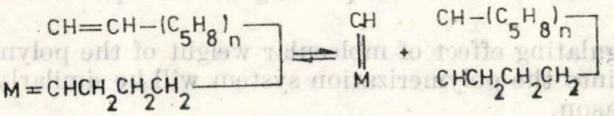
Ofstead et al [26] reported recently their experimental result obtained from the study of electron spin resonance spectrum. They confirmed that there was structure of such metal-carbene as $CH=MX_n$ at the chain end of the polymer. This fact is a support for chain propagation through carbene active center. Moreover, he summarized that several equilibrium relations existed in the polymerization process of cycloolefins, basing on carbene mechanism.

1) Formation of chain end :



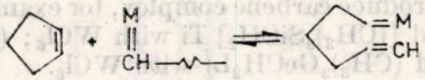

(23)

2) Equilibrium between cycle and chain :



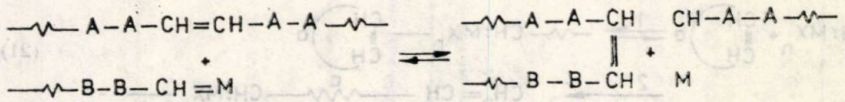

(24)

3) Equilibrium between monomer and polymer :



(25)

4) Redistribution between units of monomer :

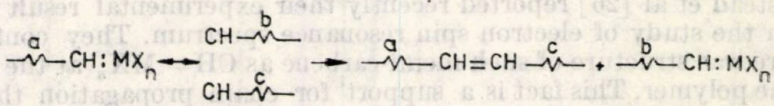


(26)

In addition, transformation between cis- and trans- configuration took place throughly polymerization.

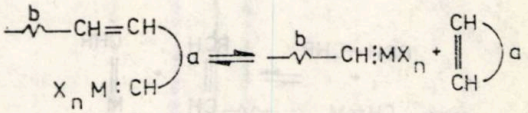
We have known that there are cyclo-oligomer and chain polymer in the polymerization system of cycloolefins, though „carbene mechanism" imagines polymerization would be a chain process. This case is a natural results owing to existence of the equilibrium between cycle and chain.

In contrast to the general addition polymerization, the molecular weight of polymer obtained from ring-opening polymerization will have a little reduction with time of polymerization, this case will be satisfactorily explained with the carbene mechanism. According to the conception of equilibrium between „polymer-cycle-oligomer" proposed by B. A. Dolgoplosk, there exists redistribution of molecular weight in the chain propagation, as the result of the reaction between the active center and the double bond of the different molecular chain, as the following equation, though total molecular number remains constant:



(27)

However, chain scission will take place to give a series of oligomers, as the result of the reaction between the active center and the double bond of the same molecular chain :



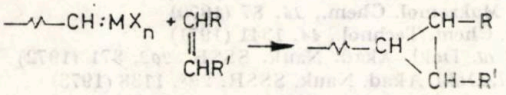
(28)

Therefore, molecular weight distribution of the polymer will widen and the molecular weight of the polymer will slightly decrease with the time of polymerization, both depending on the equilibrium of „polymer-oligomer".

The regulating effect of molecular weight of the polymer by adding chain olefin into the polymerization system will be similarly explained by the same reason.

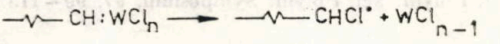
B. A. Dolgopolsk et al [28] considered on the basis of the feature of carbene complex in the solution that there were three possible pathways for chain termination :

1) Formation of cyclopropane derivatives :



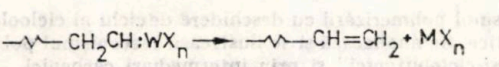
(29)

2) Transformation of carbene into a free radical :



(30)

1) H migration in the carbene complex :



(31)

Undoughtly, the formation of cyclopropane derivatives, free radicals or metal halides alone, all would imply chain termination. However, there has not further study to be made to provide more sufficient evidents.

## Conclusions

As described above, we have briefly introduced the metathesis mechanism of ring-opening polymerization of cycloolefins. It should be pointed that each mechanism is supported by certain experiments and can explain some experimental phenomena, but each possesses some shortages. Some time there exist contradictions each other. In short, study on the metathesis mechanism of ring-opening polymerization of cycloolefins is still an important subject.

## REFERENCES

1. *H. S. Elenterio*, U.S. Patent, 3, 074, 918 (1957)
2. *G. Natta, et al*, French Patent, 1, 394, 380 (1963)
3. *K. W. Scott, N. Calderon, E. A. Ofstead, et al*, Advances in Chem. Series *91*, 399 (1969)
4. *G. Dall'Asta, G. Mortroni*, European Polym. J., *7*, 707 (1971)
5. *C. P. C. Brandshow, et al*, J. Catalysis, *7*, 269 (1967)
6. *G. C. Ray*, French Patent, 1, 511, 381 (1966)
7. *E. Wasserman, et al*, J. Am. Chem. Soc., *90*, 3286 (1968)
8. *J. C. Mol, et al*, J. Catalysis, *11*, 87 (1968)
9. *F. L. Woody, et al*, J. Catalysis, *14*, 389 (1969)
10. *A. Clark, et al*, J. Catalysis, *15*, 420, (1969)
11. *N. Calderon, et al*, J. Am. Chem. Soc., *90*, 4133 (1968)
12. *G. Natta*, Polymer Chem. of Synthetic Elastomers, 707 (1969)
13. *G. S. Lewandos, et al*, Tetrahedron Letters, 789 (1971)

14. *G. S. Lewandos, et al*, J. Am. Chem. Soc., *93*, 7087 (1971)
15. *H. R. Grubbs, et al*, J. Am. Chem. Soc., *94*, 2538 (1972)
16. *T. J. Katz, et al*, J. Am. Chem. Soc., *91*, 6519 (1969)
17. *L. Cassar, et al*, J. Am. Chem. Soc., *92*, 3515 (1970)
18. *J. L. Harisson, Y. Chauvin*, Makromol. Chem., *141*, 161 (1970)
19. *C. P. Casey, et al*, J. Am. Chem. Soc., *100*, 2270 (1978)
20. *T. J. Katz, et al*, J. Am. Chem. Soc., *97*, 1592 (1975)
21. *P. Gunther*, Angew. Makromol. Chem., *14*, 87 (1970)
22. *K. W. Scott*, Rubber. Chem. Technol., *44*, 1341 (1971)
23. *B. A. Dolgoplosk, et al*, Dokl. Akad. Nauk. SSSR, *202*, 871 (1972)
24. *Yu. V. Korshak, et al*, Dokl. Akad. Nauk. SSSR, *208*, 1138 (1973)
25. *A. J. Amass, et al*, European Polym. J., *14*, 817 (1978)
26. *E. A. Ofstead*, Contr. from Gooryear Rubber Comp. 142, Akron Ohio, 44316, Sept. 10 (1979)
27. *B. A. Dolgoplosk, et al*, European Polym. J., *16*, 547 (1980)
28. *B. A. Dolgoplosk*, International Symposium on Makromolecular Chemistry IUPAC, Tashkent 1978, J. Polym. Sci. Polym. Symposium, *67*, 99—115.

**Mecanismul polimerizării cu deschidere de ciclu al cicloolefinelor**

Se discută mecanismul polimerizării cu deschidere de ciclu al cicloolefinelor și trăsăturile caracteristice. Se analizează și se ilustrează mecanismul polimerizării prin intermediari „quasi-ciclobutanici" și prin intermediari carbenici.

C.Z. :546.93
661.883 :661.183.123.2
661.183.123.2

# CATIONUL IRIDIULUI (I), $[Ir(CH_3CN)(CO)(PBz_3)_2]^+$ ȘI CITEVA REACȚII ALE ACESTUIA

ILEANA ȘERBAN, V. ȘERBAN *

Înlocuirea moleculei de acetonitril din $[Ir(CH_3CN)(CO)(PBz_3)_2]ClO_4$ cu oxid de carbon duce la separarea compușilor de tipul $[Ir(CO)_x(PBz_3)_y] \cdot ClO_4$ (x = 1, 2, 3; y = 3, 2). Cu anionii $NCS^-$, $C \equiv CPh^-$, $COOH^-$ se obțin compuși de tipul $[IrX(CO)(PBz_3)_2]$.
Analiza chimică elementară, măsurătorile de conductibilitate electrică, spectrele IR au fost folosite pentru elucidarea structurii compușilor respectivi.

## Introducere

Compușii plan-pătrați ai iridiului (I) de tipul $[IrX(CO)L_2]$ (X = Cl, Br; L = fosfină sau arsină terțiară) dau ușor reacții de adiție și de substituție (1—6).

În reacțiile de substituție atomul metalic central păstrează starea de oxidare unu și numărul de coordinație patru, pe cînd în reacțiile de adiție oxidativă rezultă compuși octaedrici ai iridiului (III).

În prezența unor săruri de argint sau de sodiu cu anioni voluminoși ($ClO_4^-$, $BF_4^-$) în diverși solvenți donori ($CH_3CN$, $C_6H_5CN$, $(CH_3)_2SO$) compușii de tipul $[IrX(CO)L_2]$ separă combinații complexe cationice de forma: $[Ir(CO)(solvent)L_2]Y$. Acestea din urmă constituie substanțe de plecare pentru sinteza unor compuși ai iridiului (7, 8).

În această lucrare, ne-am propus să lărgim gama de compuși ai iridiului (I) de tipul $[Ir(CO)_xL_y]ClO_4$ (x=1, 2, 3; y=2, 3) și $[IrX(CO)L_2]$(X = = $COOH^-$, $NCS^-$, $PhC \equiv C^-$; L = tribenzilfosfină).

## Rezultate și discuții

Reacția $[IrCl(CO)(PBz_3)_2]$ cu $AgClO_4$ în acetonitril duce la formarea complexului cationic $[Ir(CO)(CH_3CN)(PBz_3)_2]ClO_4$ și precipitarea clorurii de argint.

Spectrul IR al compusului galben separat din soluție prezintă o bandă caracteristică frecvenței vibrației de valență a grupării $CN^-$, care conform constatărilor lui Reed și Yoper (7, 8) crește puțin prin coordinare (de la 2250 $cm^{-1}$ la 2285 $cm^{-1}$ în complex) la fel ca la toți compușii cu acetonitril. Această creștere este în concordanță cu o retrocedare slabă $\pi$ de la iridiu la $CN^-$.

Frecvența vibrației de alungire a grupării CO este plasată sub 2000 $cm^{-1}$ (tabelul 1), ceea ce denotă starea de oxidare unu a iridiului.

* Șef lucrări dr.; Șef lucrări dr., Catedra chimie anorganică

**Compuși derivați de la $[Ir(CO)(CH_3CN)(PBz_3)_2]ClO_4$**

*Tabelul 1*

| Nr. crt. | Compusul | Culoarea | Punct topire (°C) | Conductivități electrice molare ($mho \cdot mol^{-1} \cdot cm^2$) | Benzi în IR ($cm^{-1}$) |
|---|---|---|---|---|---|
| 1. | $[Ir(CH_3CN)(CO)(PBz_3)_2]ClO_4$ | galben | 171 | 79 | 1970, 2285 ($\nu_{CO}$) |
| 2. | $[Ir(CO)_3(PBz_3)_2]ClO_4$ | alb | 187 | 86 | 2026, 1990, 1984 ($\nu_{CO}$) |
| 3. | $[Ir(CO)_2(PBz_3)_3]ClO_4$ | alb-gălbui | 198 | 76 | 1988, 1998 ($\nu_{CO}$) |
| 4. | $[Ir(CO)(PBz_3)_3]ClO_4$ | galben | 169 | 90 | 1995 ($\nu_{CO}$) |
| 5. | $[Ir(NCS)(CO)(PBz_3)_2]$ | galben-pal | 190 | 6,4 | 1972 ($\nu_{CO}$), 2087 ($\nu_{NC}$) |
| 6. | $[Ir(C-CPh)(CO)(PBz_3)_2]$ | oranj | 135 | 7,3 | 1950 ($\nu_{CO}$), 2115 ($\nu_{CC}$) |
| 7. | $[Ir(COOH)(CO)(PBz_3)_2]$ | galben | 160 | 5,6 | 1950 ($\nu_{CO}$), 1630 ($\nu_{C=O}$) 1280 ($\nu_{C-O}$) |

Acest complex cationic s-a dovedit a fi foarte labil cinetic, dînd o serie de reacții de substituție.

Barbotarea oxidului de carbon prin soluțiile galbene de $[Ir(CO)(CH_3CN)(PBz_3)_2]^+$ duce la decolorarea rapidă și la separarea prin concentrare a unor cristale albe de complex, $[Ir(CO)_3(PBz_3)_2]ClO_4$. Același tip de cation a fost obținut cu tribenzilarsină, prin barbotarea oxidului de carbon printr-o soluție metanolică de $[IrCl(CO)(AsBz_3)_2]$ și adaos de perclorat de sodiu (9).

Reacția este reversibilă, întrucît prin trecerea unui curent de azot prin soluția complexului în acetonitril se reface complexul de plecare.

$$[Ir(CO)(CH_3CN)(PBz_3)_2]ClO_4 \underset{N_2}{\overset{CO}{\rightleftharpoons}} [Ir(CO)_3(PBz_3)_2]ClO_4$$

Măsurătorile de conductibilitate electrică molară efectuate în nitrometan corespund unor valori pentru electroliți 1 : 1 (tabelul 1).

Prin analogie cu complexul cationic cu trifenilfosfina preparat de Malatesta (10) i se atribuie și acestui complex o structură de bipiramidă trigonală cu cele trei grupări „CO" în planul de bază. Această presupunere este sprijinită de prezența a trei benzi în spectrul IR al compusului în soluție clorofomică, atribuite frecvenței vibrației de valență a grupărilor CO (2026, 1990, 1980 $cm^{-1}$).

Acțiunea tribenzilfosfinei asupra complexului tricarbonilic duce la pierderea unui ligand „CO" și formarea cationului dicarbonilic $[Ir(CO)_2(PBz_3)^+_3]$. Acesta prezintă două benzi în regiunea IR a spectrului (1988 și 1998 $cm^{-1}$), comportare întru totul analoagă cu a compusului dicarbonilic cu tribenzilarsina.

Din cationul $[Ir(CO)(CH_3CN)(PBz_3)_2]^+$ molecula de acetonitril poate fi înlocuită cu tribenzilfosfină pentru a da $[Ir(CO)(PBz_3)_3]^+$.

Cu oxid de carbon soluția galbenă de $[Ir(CO)(PBz_3)_3]ClO_4$ se decolorează formîndu-se $[Ir(CO)_2(PBz_3)_2]^+$.

Tiocianatul de amoniu a fost folosit la prepararea unui compus de substituție, $[Ir(NCS)(CO)(PBz_3)_2]$, plecînd de la $[Ir(CO)(CH_3CN)(PBz_3)_2]^+$ prin înlocuirea moleculei de acetonitril cu gruparea $NCS^-$.

Prezența unei benzi largi în jur de 2078 $cm^{-1}$ atribuită frecvenței vibrației de valență C—N precum și datele din literatură (11) pledează pentru legarea ionului SCN prin azot.

Derivații cu formiat și feniletinil ai iridiului au fost preparați prin metode analoge, plecînd de la $[Ir(CO)(CH_3CN)(PBz_3)_2]^+$ în prezența unei combinații simple a anionului respectiv. Compușii se prezintă sub formă de microcristale galben-pal și conform spectrului IR putem afirma că au o configurație plan-pătrată la fel ca și compusul de bază $[IrX(CO)L_2]$ în care cei doi liganzi fosfină se află în poziție trans.

## Parte experimentală

1. *Perclorat de carbonil-acetonitril-bis(tribenzilfosfin)iridiu(I)* $[Ir(CO)(CH_3CN)(PBz_3)_2]ClO_4$. Se agită un amestec de clorocarbonil-bis(tribenzilfosfin)iridiu (I) (0,2 g) și perclorat de argint (0,07 g) acetonitril (10 ml) pînă la dizolvarea complexului. Se evaporă la sec la presiune redusă. Se reia cu clorură de metilen, se filtrează iar filtratul se trece pe o coloană de dioxid de siliciu. Se eluează cu un amestec de acetonă-clorură de metilen (1 : 10). Prin concentrare la vid se separă produsul sub formă de cristale galbene care pot fi recristalizate din clorură de metilen-alcool etilic.

(C teoretic 55,65 ;$_0$exp. 54,82 ; H teoretic 4,65 ; exp. 4,29).

2. *Perclorat de tricarbonil-bis(tribenzilfosfin) iridiu(I)* $[Ir(CO)_3(PBz_3)_2]ClO_4$.

A. Se barbotează oxid de carbon printr-o suspensie de clorocarbonil-bis(tribenzilfosfin) iridiu(I) (0,2 g) în metanol (25 ml) pînă ce soluția devine incoloră. Se adaugă perclorat de sodiu (0,8 g) în 4—5 ml apă. Se separă un precipitat alb microcristalin care se spală cu metanol și eter.

B. Se barbotează un curent de oxid de carbon printr-o soluție de perclorat de carbonil-acetonitril-bis(tribenzilfosfin)(iridiu(I) (0,1 g) în clorură de metilen-alcool etilic (10 ml). Prin concentrare la vid se separă cristale albe care se spală cu alcool etilic și eter.

(C teoretic 54,91 ; exp. 54,28 ; H teoretic 4,27 ; exp. 4,92)

3. *Perclorat de carbonil tris(tribenzilfosfin) iridiu (I)*

$[Ir(CO)(PBz_3)_3]ClO_4$. La o soluție de carbonil-acetonitril-bis(tribenzilfosfin) iridiu(I) (0,1 g) în clorură de metilen (10 ml) se adaugă tribenzilfosfină (0,05 g). Se separă după agitare și adaos de alcool etilic-ciclohexan, produsul, sub formă de microcristale galbene.

(C teoretic 62,37 ; exp. 61,82 ; H teoretic 5,11 ; exp. 5,00)

4. *Perclorat de dicarbonil tris(tribenzilfosfin) iridiu(I)*

$[Ir(CO)_2(PBz_3)_3]ClO_4$. La o soluție galbenă de perclorat de monocarbonil bis(tribenzilfosfin) iridiu(I) (0,1 g) în clorură de metilen se barbo-

tează oxid de carbon pînă ce soluţia se decolorează. Prin concentrare se separă microcristale alb-gălbui de produs.
(C teoretic 61,62; exp. 61,45; H teoretic 5,04; exp. 4,89)

5. *Tiocianato carbonil bis(tribenzilfosfin) iridiu (I)*

$[Ir(NCS)(CO)(PBz_3)_2]$. Se adaugă o soluţie etanolică de tiocianat de amoniu (0,02 g) la o soluţie în clorură de metilen de perclorat de carbonil acetonitril bis(tribenzilfosfin) iridiu(I) (0,1 g). După evaporarea solventului la presiune redusă precipită produsul sub formă de cristale gălbui. Se recristalizează din clorură de metilen-etanol.

6. *Feniletinil carbonil bis(tribenzilfosfin) iridiu(I)*

$[Ir(C\equiv CPh)(CO)(PBz_3)_2]$. La o soluţie de perclorat de carbonilacetonitrilbis(tribenzilfosfin) (iridiu(I) (0,1 g) în clorură de metilen se adaugă fenilacetilenă (0,05 g) şi dietilamină (0,1 g), sub atmosferă de azot. Soluţia se trece pe o coloană cu gel de silice şi fracţiunea galbenă se elueaza cu clorură de metilen. Prin adaos de n-hexan apar cristale oranj.
(C teoretic 65,87; exp. 65,65; H teoretic 5,06; exp. 4,82)

7. *Formiato-carbonil-bis(tribenzilfosfin)iridiu(I)*

$[Ir(COOH)(CO)(PBz_3)_2]$. O soluţie de perclorat de carbonilacetonitril bis(tribenzilfosfin) iridiu (I) (0,1 g) în clorură de metilen se adaugă la o soluţie metanolică de acid formic 95% (0,04 ml) care conţine p-toluidină (0,1 g). Se îndepărtează solventul la presiune redusă cînd se separă compusul galben.
(C teoretic 60,49; exp. 59,98; H teoretic 4,92; exp. 4,78)

BIBLIOGRAFIE

1. *L. Vaska, J. W. Diluzio*, J. Amer. Chem. Soc. 83, 2784 (1961)
2. *L. Vaska, S. S. Bath*, J. Amer. Chem. Soc. 88, 1333 (1966)
3. *L. Vaska*, J. Amer. Chem. Soc. 88, 5325 (1966)
4. *J. P. Collman, C. T. Sears*, Inorg. Chem. 7, 27 (1968)
5. *L. Vaska, J. W. Diluzio*, J. Amer. Chem. Soc. 84, 679 (1962)
6. *P. B. Chock, J. Halpern*, J. Amer. Chem. Soc. 88, 3511 (1966)
7. *C. Reed, W. Roper*, J. Chem. Soc. D, 1365 (1973)
8. *C. Reed, W. Roper*, J. Chem. Soc. D, 1370 (1973)
9. *D. Negoiu, I. Şerban*, Bul. Inst. Politeh. Bucureşti, Seria Chimie-Metalurgie, nr. 4, pg. 31 (1980)
10. *L. Malatesta, C. Caglio, M. Angoletta*, J. Chem. Soc. 6974, (1965)
11. *J. L. Burmeister, N. J. Stefano*, Chem. Com. 1698 (1970)

**Le cation de l'iridium (I). $[Ir(CH_3CN)(CO)(PBz_3)_2]^+$ et quelques unes de ses réactions**

En remplaçant la molécule de l'acétonytrile du $[Ir(CH_3CN)(CO)(PBz_3)_2]\cdot ClO_4$ avec l'oxyde de carbon, on obtient des composés du type $[Ir(CO)_x(PBz_3)_y]ClO_4$ ($x = 1, 2, 3$; $y = 3, 2$). Avec les anions $NCS^-$, $C\equiv CPh^-$, $COOH^-$ on sépare des composés du type $[IrX(CO)(PBz)_3)_2]$.
L'analyse chimique, la conductivité électrique et les spectres infrarouge ont été utilisés pour caractériser les complexes.

C.Z. :546.495.9 :546.39

# SĂRURI DE BIGUANIDONIU ALE ACIDULUI REINECKE

CORNELIA GURAN, IOANA JITARU *

Lucrarea prezintă o serie de noi compuși ai Cr(III)de forma RBigH[$Cr(NH_3)_2(NSC)_4$] unde RBig = $N^1$-clorfenil-$N^5$-izopropilbiguanidina, $N^1$-fenilbiguanidina, $N^1$-clor fenilbiguanidina și $N^1$-tolilbiguanidina. Compușii au fost caracterizați prin analiză chimică elementară, spectre electronice și de vibrație în infraroșu, măsurători de conductivitate electrică și analiză termodiferențială.

Cu ajutorul datelor obținute se fac precizări din punct de vedere al compoziției cît și al naturii legăturilor existente în compuși.

## 1. Introducere

Dintre tiocianocromații complecși, sarea lui Reinecke, $NH_4[Cr(NH_3)_2(NCS)_4]$ a căpătat o importanță deosebită, în special la analiza metalelor, a aliajelor precum și a numeroase produse farmaceutice [1—6].

Sărurile greu solubile pe care le formează sarea de amoniu a acidului Reinecke cu unii cationi grei sau cu diferite baze organice au caracteristici fizico-chimice deosebite și anume :

— compoziție chimică bine definită
— greutate moleculară mare
— formă cristalină caracteristică
— stabilitate satisfăcătoare
— solubilitate scăzută în solvenți apoși

Formarea complecșilor depinde de bazicitatea compușilor organici. La anumite pH-uri, separarea poate fi cantitativă.

$$BH^+ + [Cr(NH_3)_2(NCS)_4]^- \rightarrow BH[Cr(NH_3)_2(NCS)_4]$$

Literatura de specialitate menționează comportarea asemănătoare și a altor combinații, denumite analogi ai sării Reinecke, de formulă generală $K[CrL'_2(NCS)_4]$ sau $K[CrL(NCS)_4]$ unde L' este un ligand monodentat iar L un ligand bidentat, L și L' fiind în general baze organice [7—10].

Ne-am propus să urmărim reacția dintre sarea de amoniu a acidului Reinecke, $NH_4[Cr(NH_3)_2(NCS)_4]$ și diferiți derivați de biguanidină, RBig. Deși derivații de biguanidină au proprietăți bazice mai pronunțate decît amoniacul, nu are loc substituția moleculelor de amoniac aflate în interiorul sferei de coordinație, probabil datorită stabilității ridicate a anionului complex $[Cr(NH_3)_2(NCS)_4]^-$. Indiferent de pH-ul mediului, timpul de

* Șef lucrări dr.; Șef lucrări dr., Catedra chimie anorganică.

reacție și solventul folosit, se obțin sărurile de „oniu", avînd loc substituția ionului $NH_4^+$ dinafara sferei de coordinație.

Lucrarea de față prezintă rezultatele privind izolarea și caracterizarea unor săruri de biguanidină ale acidului Reinecke. Au fost folosiți, următorii liganzi, derivați de biguanidină : $N^1$-clorfenil-$N^5$-izopropil-(paludrina), $N^1$-fenil-, $N^1$-clorfenil- și $N^1$-tolil-biguanidina, notați prescurtat în lucrare Pald, PhBig, ClPhBig, TBig

## 2. Partea experimentală

### 2.1. *Sinteza și analiza chimică a compușilor* $RBigH[Cr(NH_3)_2(NCS)_4]$

Reactanții, $NH_4[Cr(NH_3)_2(NCS)_4]$ și RBig.HCl, în raport molar 1 : 1, s-au dizolvat în alcool etilic, la cald.

Apoi, cele două soluții obținute se amestecă și se lasă la evaporare pe baia de apă. Din reziduul rămas se separă prin reluare cu apă, sărurile $RBigH[Cr(NH_3)_2(BNS)_4]$, de culoare violet-roz. Cristalele formate se filtrează se spală cu apă, se usucă în aer.

Compușii $RBigH[Cr(NH_3)_2(NCS)_4]$ sînt solubili în alcool etilic, dimetilformamidă, acetonă și insolubili în apă la rece sau la cald.

*Tabelul 1*

**Analiza chimică elementară și determinări de conductivitate**

| Compus | Calculat (găsit) | | | Conductivitate $ohm^{-1}$ $cm^2$ $mol^{-1}$ |
|---|---|---|---|---|
| | Cr% | N% | S% | |
| (Pald H)$[Cr(NH_3)_2(NCS)]$ | 9.09(9.99) | 26.93(27.23) | 2241(22.37) | 65.4 |
| (PhBigH)$[Cr(NH_3)_2(NCS)_4]$ | 9.78(0.64) | 28.98(30.03) | 24.12(24.44) | 68 |
| (CPhBigH)$[Cr(NH_3)_2(NCS)_4]$ | 10.52(10.38) | 31.17(31.27) | 25.95(25.78) | 69 |
| (TBigH)$[Cr(NH_3)_2(NCS)_4]$ | 10.46(10.65) | 30.22(29.94) | 25.15(25.40) | 80 |

Pe baza rezultatelor analizei chimice elementare (tabel 1) s-au stabilit rapoartele atomice de combinare 1Cr : 4S : 11N. Determinările de conductibilitate electrică molară efectuate în dimetilformamidă dovedesc caracterul de electroliți 1 : 1 al compușilor discutați, confirmînd presupunerea făcută anterior că anionul complex $[Cr(NH_3)_2(NCS)_4]^-$ nu se distruge în timpul reacției.

### 2.2. *Datele spectrelor electronice*

Spectrele electronice efectuate pe compușii $RBigH[Cr(NH_3)_2(NCS)_4]$ scot în evidență prezența a două benzi de tranziție d-d, situate la valori de aproximativ 526 și 410 nm (fig. 1).

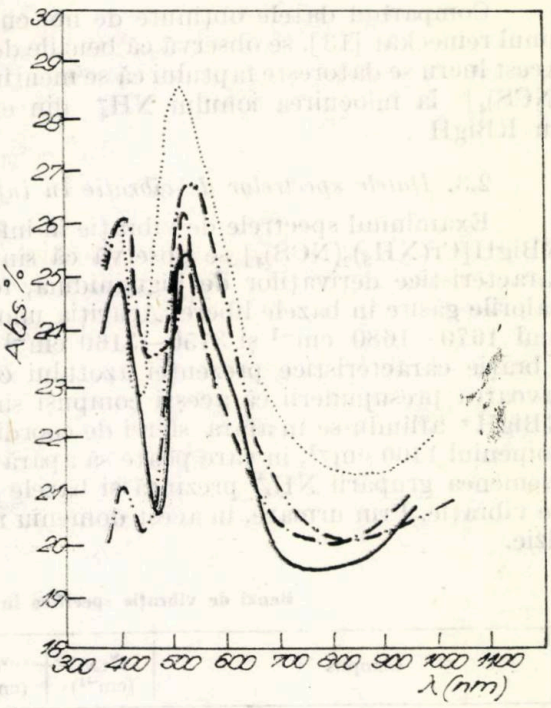



Fig. 1. — Spectre electronice în reflexie ale compușilor RBig $H[Cr(NH_3)_2(NCS)_4]$
— RBig = Pald
...RBig = PhBig
—.—.—RBig = ClPhBig
—..—..—RBig = TBig

Anionul complex $[Cr(NH_3)_2(NCS)_4]^-$ are simetrie octaedrică, cu o ușoară deformare tetragonală. Datorită pozițiilor apropiate ale liganzilor $NH_3$ și NCS în seria nefelauxetică, simetria octaedrică este foarte puțin modificată. Prin urmare, termenul stării fundamentale pentru ionul $d^3$ (Cr(III)) este $^4A_{2g}$ de la care devin posibile tranzițiile d-d, spin-permise: [11—12]

$$^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}(F)$$

$$^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}(F)$$

$$^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}(P)$$

Tabelul 2 conține benzile permise de spin, care au fost înregistrate în regiunea 360—1000 nm, cu atribuirile respective.

*Tabelul 2*

**Spectre electronice în reflexie.**

| Compus | $\lambda_1$(nm) $^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$ | $\lambda_2$(nm) $^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$ |
|---|---|---|
| (Pald H)$[Cr(NH_3)_2(NCS)_4[$ | 525 | 410 |
| (PhBigH)$[Cr(NH_3)_2(NCS)_4]$ | 525 | 410 |
| (ClPhBigH)$[Cr(NH_3)_2(NCS)_4]$ | 524 | 408 |
| (TgBiH)$[Cr(NH_3)_2(NCS)_4]$ | 552 | 410 |
| $NH_4[Cr(NH_3)_2(NCS)_4]$ | 255 | 400 |

Comparînd datele obținute de noi cu valorile din literatură pentru ionul reineckat [13], se observă că benzile de absorbție nu suferă deplasări. Acest lucru se datorește faptului că se menține geometria ionului $[Cr(NH_3)_2(NCS)_4]$ la înlocuirea ionului $NH_4^+$ din exteriorul sferei de coordinație cu RBigH .

2.3. *Datele spectrelor de vibrație în infraroșu*

Examinînd spectrele de vibrație în infraroșu (tabel 3) ale compușilor $RBigH[Cr(NH_3)_2(NCS)_4]$ se observă că sînt prezente benzile de vibrație caracteristice derivaților de biguanidină, foarte puțin deplasate față de valorile găsite în bazele libere. Apariția unor benzi suplimentare în domeniul 1670—1680 $cm^{-1}$ și 3150—3160 $cm^{-1}$ a fost atribuită modurilor de vibrație caracteristice prezenței azotului cuaternar, $NH_4^+$, argument în favoarea presupunerii că acești compuși sînt săruri de „oniu", molecula $RBigH^+$ aflîndu-se în afara sferei de coordinație în forma protonată. În domeniul 1400 $cm^{-1}$, în care poate să apară frecvența $\nu_4$ caracteristică de asemenea grupării $NH_4^+$ prezintă și bazele derivați de biguanidină benzi de vibrație. Prin urmare, în acest domeniu nu se pot face atribuiri cu precizie.

*Tabelul 3*

**Benzi de vibrație specifice în infraroșu.**

| Compus | $\nu_{CN}$ ($cm^{-1}$) | $\nu_{CS}$ ($cm^{-1}$) | $\delta_{NCS}$ ($cm^{-1}$) | $\nu_{1(NH_4^+)}$ ($cm^{-1}$) | $\nu_{2(NH_4^+)}$ ($cm^{-1}$) |
|---|---|---|---|---|---|
| (Pald H)$[Cr(NH_3)_2(NCS)_4]$ | 2095 | 830 | 485 | 1670 | 3150 |
| (PhBigH)$[Cr(NH_3)_2(NCS)_4]$ | 2090 | 850 | 495 | 1670 | 3150 |
| (ClPhBigH)$[Cr(NH_3)_2(NCS)_4]$ | 2080 | 840 | 495 | 1670 | 3160 |
| (TBigH)$[Cr(NH_3)_2(NCS)_4]$ | 2080 | 860 | 470 | 1660 | 3160 |

Benzile vibrațiilor de valență $\nu_{C-S}$, $\nu_{C-N}$ și $\delta_{NCS}$ apar în domeniul 850 $cm^{-1}$, 2090—2100 $cm^{-1}$ și 495 $cm^{-1}$, dovedind prezența legăturilor Cr—N. Între ionul metalic central și grupările NCS se stabilesc legături prin intermediul azotului, compușii fiind de tip izotiocianat [14].

2.4. *Datele analizei termogravimetrice și termodiferențiale*

Stabilitatea termică a compușilor $RBigH[Cr(NH_3)_2(NCS)_4]$ afirmată inițial din punct de vedere calitativ, a fost verificată cantitativ.

Analiza ATD și TG efectuată pe compușii $(TBigH)[Cr(NH_3)_2(NCS)_4]$ și $(PhBigH)[Cr(NH_3)_2(NCS)_4]$ au dus la următoarele constatări: (fig. 2 a și b):

La 75°, respectiv 80° apar exoefecte slabe însoțite de modificări neimportante în greutatea substanțelor (sub 1%).

Aceste efecte se datoresc probabil eliminării umidității de absorbție.

La 260° și respectiv 240° apar efecte exoterme mai puternice însoțite de pierderi în greutate de 55% și 49,2%. Aceste efecte considerăm că se

datoresc descompunerii la produşii de adiţie intermediari, $Cr(NCS)_3.RBig$, pentru care calculele teoretice duc la valori de 56,8 şi 51,2% respectiv.

La 460° şi 500° are loc ultimul proces exoterm însoţit de pierderi în greutate de 81,5% şi 82%.

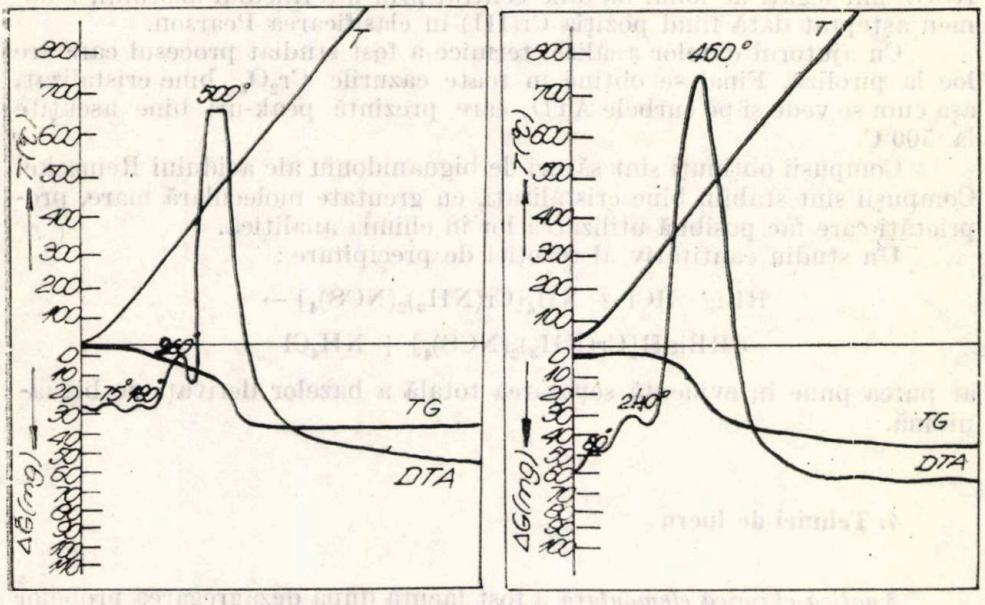



Fig. 2. — Analiza T.D. şi T.G. a compuşilor a şi b.
(TBigH)[$Cr(NH_3)_2(NCS)_4$] şi
(PhBigH)[$Cr(NH_3)_2(NCS)_4$].

Aceste efecte considerăm că apar datorită arderii produşilor $Cr(NCS)_3.RBig$ cu obţinerea $Cr_2O_3$, procese pentru care calculele teoretice prevăd pierderi de 83,8% şi 84,4%.

Boda G., Varhelyi G. şi colaboratorii [15, 16] au precizat că la termoliza atît a sărurilor Reinecke cît şi a reineckanţilor diferitelor baze rezultă ca produs intermediar $H[Cr(NH_3)_2(NCS)_4]$. Acesta se descompune rapid astfel încît practic nu poate fi identificat. Următoarele puncte de inflexiune ale curbelor au fost atribuite descompunerii produşilor de adiţie $Cr(NCS)_3$. Bază la $Cr_2O_3$.

Aceste date referitoare la termoliza compuşilor menţionaţi sînt într-o bună concordanţă cu datele obţinute de noi, prezentate mai sus.

## 3. Concluzii

În urma reacţiei dintre sarea de amoniu a acidului Reinecke $NH_4[Cr(NH_3)_2(NCS)_4]$ şi derivaţii de biguanidină RBig, s-au obţinut o serie de compuşi noi, de formulă generală $RBigH[Cr(NH_3)_2(NCS)_4]$. Compuşii au fost formulaţi pe baza analizei chimice elementare şi a determinărilor de conductivitate electrică moleculară.

Spectrele electronice și de vibrație în infraroșu dovedesc faptul că în timpul reacției de sinteză configurația ionului complex $[Cr(NH_3)_2(NCS)_4]^-$ nu se modifică. Geometria octaedrică se menține, datorită faptului că nu intervin modificări în interiorul sferei de coordinație. Liganzii anionici NCS sînt legați de ionul metalic central prin intermediul azotului, fenomen așteptat dată fiind poziția Cr(III) în clasificarea Pearson.

Cu ajutorul datelor analizei termice a fost studiat procesul care are loc la piroliză. Final se obține în toate cazurile $Cr_2O_3$, bine cristalizat, așa cum se vede și pe curbele ATD, care prezintă peak-uri bine ascuțite la 500°C.

Compușii obținuți sînt săruri de biguanidoniu ale acidului Reinecke. Compușii sînt stabili, bine cristalizați, cu greutate moleculară mare, proprietăți care fac posibilă utilizarea lor în chimia analitică.

Un studiu cantitativ al reacției de precipitare:

$$RBig \cdot HCl + NH_4[Cr(NH_3)_2(NCS)_4] \rightarrow$$
$$\rightarrow RBigH[Cr(NH_3)_2(NCS)_4] + NH_4Cl$$

ar putea pune în evidență separarea totală a bazelor derivați de biguanidină.

## 4. Tehnici de lucru

*Analiza chimică elementară* a fost făcută după dezagregarea probelor cu $H_2O_2$ în mediu amoniacal. Cromul și sulful au fost determinați gravimetric ca $Cr_2O_3$ și $BaSO_4$. Azotul a fost determinat prin micro-combustie, folosind metoda Dumas.

*Spectrele electronice* au fost înregistrate și pe un spectrofotometru VSU 2, în domeniul 360—1000 nm.

*Spectrele de vibrație* în infraroșu au fost înregistrate la un spectrofotometru UR 10 la temperatura camerei.

Înregistrările s-au făcut în domeniul 400—4000 cm , cu o precizie de $\pm$ 5 cm , folosind tehnica pastilării cu bromură de potasiu.

*Analiza termogravimetrică și termodiferențială* s-a efectuat la un derivatograf Paulik-Paulik Erdey, cu înregistrarea concomitentă a curbelor T, TG, GTD și ATD, în domeniul 20—1000°. Curbele au fost înregistrate în aer, viteza de încălzire fiind de 10°/minut, față de proba standard $Al_2O_3$ calcinat.

## BIBLIOGRAFIE

1. *C. Liteanu, G. Boda*, Zhur. fiz. Khim. *38*, 2019 (1964)
2. *G. Boda, Cs. Varhelyi*, Stud. Univ. Babeș Bolyai, Ser. chim. *2*, 81 (1967)
3. *C. Liteanu, G. Boda*, Stud. Univ. Babeș Bolyai, Ser. chim. 7 (2), 139, (1962)
4. *C. Liteanu, G. Boda*, Stud. Univ. Babeș Bolyai, Ser. Chim., 7 (1), 41 (1962)
5. *C. Liteanu, I. Rostas*, Stud. Univ. Babeș Bolyai, Ser. chim. *8* (1), 215 (1963)
6. *Gr. Teodorescu*, Teză de doctorat 1970.
7. *R. Ripan, Cs. Varhelyi*, Rev. Roum. chem. *11*, 717 (1966)

8. *R. Ripan, Cs. Varhelyi*, Rev. Roum. Chem. *11* (6), 473 (1966)
9. *I. Gănescu, Al. Popescu*, Rev. Roum. Chem. 9, 1343 (1970)
10. *C. Gheorghiu, C. Guran*, Analele Univ. Buc., 21, 83, 1972
11. *B. N. Figgis*, Introduction to Ligand Fields, Interscience Publishers, New York, London, Sydney, 1967, p. 260
12. *C. K. Jorgensen*, Absorbtion Spectra and Chemical Bonding, Pergamon Press, Oxford, 1962 p. 150
13. *F. Pruchirick, S. Wajda*, Rocz. Chem. 43 (7, 8), 1379 (1969)
14. *K. Nakamoto*, Infrared Spectra of Inorganic Coordination Compounds, Wiley Interscienc 1970, p. 87
15. *Cs. Varhelyi, I. Gănescu*, Monat. fur Chem. 98 (2), 972 (1967)
16. *G. Boda, Cs. Varhelyi, A. Mostis*, Stud. Univ. Babeş-Bolyai, 10 (2), 63 (1965).

**The Biguanidonium Saltz of the Reinecke Acid**

The present paper deals with a series of new Cr(III) compounds of the form $(RBigH)[Cr(NH_3)_2(NCS)_4]$, where RBig = $N^1$-clorphenil-$N^5$-izopropylbiguanidine, $N^1$-phenylbiguanidine. The compounds have been characterized by elementary chemical analysis, IR and electronic spectra, measurements of electrical conductivity and thermodifferential analysis. The data wich have been obtained have led to the determination of the nature of the bond, as well as of the composition of the new compounds.

C.Z. :543.42 :547.451.61

# STUDIUL SPECTROFOTOMETRIC AL COMPLEXULUI W(VI) CU 4-PROPIONILPIROGALOL

V. DUMITRESCU, NINA DUMITRESCU *

S-a studiat spectrofotometric reacția W(VI) cu 4-propionilpirogalol. La pH = = 5,6 și $\lambda = 363$ nm, W(VI) poate fi determinat cu acest reactiv între 0,2—20 μg/ml. Coeficientul molar de absorbție $\varepsilon_M^{363}$ este aproximativ 5000 $l.mol.^{-1}cm^{-1}$. S-a studiat interferența diverșilor ioni.

Wolframul hexavalent are posibilitatea de a reacționa în sistem binar sau ternar cu reactivi organici care conțin două grupări hidroxil în poziția orto, formînd compuși colorați, folosiți la determinarea spectrofotometrică a acestui element [1—5].

Studiul comparativ al metodelor de determinare a W(VI) cu o serie de polifenoli a dus la concluzia că în cazul în care reactivii conțin trei grupări -OH în poziții învecinate se mărește sensibilitatea reacțiilor de culoare. Cea de a treia grupă -OH avînd rolul de auxocrom.

Reactivul 4-propionilpirogalol (2, 3, 4-trihidroxipropionfenonă) îndeplinește această condiție, fiind utilizat pentru determinarea spectrofotometrică a W(VI). Reactivul a fost sintetizat și folosit la determinarea spectrofotometrică a Mo(VI) [6].

## Aparatură și reactivi

Determinările spectrofotometrice au fost efectuate la un spectrofotometru Spekord UV—VIS Carl Zeiss Jena și la un spectrofotometru VSU—2G carl Zeiss Jena, iar pH-ul s-a măsurat la un pH-metru MV—84 Clamann & Grahnert.

În determinări s-a folosit wolframat de sodiu hidratat p.a. Merck cu titru cunoscut, soluție tampon de acid acetic acetat de sodiu după Walpole, soluție de metabisulfit de potasiu 1%, soluție alcoolică 0,2% de reactiv și soluții ale ionilor $Co^{2+}$, $Ni^{2+}$, $Mn^{2+}$, $Cd^{2+}$, $Zn^{2+}$, $Fe^{3+}$ cu titrul cunoscut.

---

* Șef lucrări dr.; Asist., Catedra chimie analitică

### Studiul variației absorbției funcție de lungimea de undă

În figura 1 este prezentat spectrul de absorbție al complexului W(VI) cu 4-propionilpirogalol la pH = 5,6 (curba a) și spectrul de absorbție al soluției martor la același pH (curba b). Din această figură se observă că complexul are un maxim de absorbție la lungimea de undă de 363 nm, lungime de undă folosită pentru determinarea cantitativă a W(VI).

Pentru obținerea spectrului de absorbție din fig. 1 (curba a), într-un balon cotat de 25 ml s-au pipetat 2 ml wolframat de sodiu cu un conținut de 100 μg W(VI)/ml, 5 ml soluție tampon acid acetic acetat de Na de

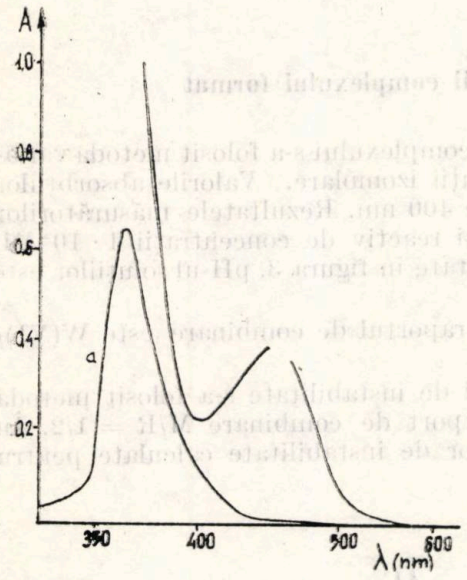



Fig. 1. — Spectrul de absorbție al complexului W(VI)-4-propionilpirogalol (curba a) și al reactivului (curba b). $C_{W(VI)} = 8$ μg/ml

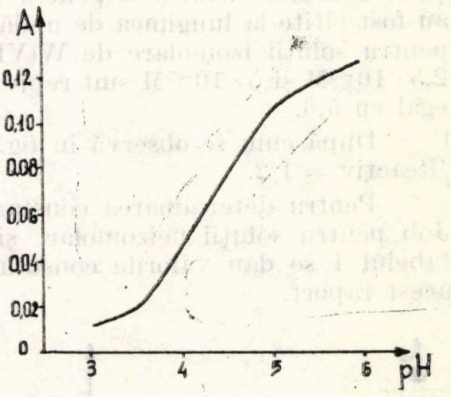



Fig. 2. — Variația absorbției optice funcție de pH

pH = 5,6, 1 ml metabisulfit de potasiu și 2,5 ml soluție de reactiv 0,2%. Balonul s-a adus la semn cu apă distilată. Pentru efectuarea determinărilor s-a utilizat o soluție martor preparată analog dar fără W(VI).

### Influența pH-ului

Studiul influenței acidității asupra formării complexului s-a efectuat la lungimea de undă de 400 nm. Valorile absorbțiilor pentru diverse pH-uri și aceeași cantitate de wolfram sînt reprezentate în figura 2. Din această figură se observă că la valori mici de pH absorbția scade, astfel că la pH $<3$ absorbția este nulă. Absorbția rămîne aproximativ constantă la un pH $> 5$. Pentru a împiedica oxidarea reactivului se adaugă 1 ml soluție de metabisulfit de potasiu 1%.

### Variația absorbției în funcție de concentrația în W(VI)

În baloane cotate de 25 ml se adaugă cantități variabile de wolframat de sodiu, dintr-o soluție cu titrul de 100 μg W(VI)/ml, 5 ml soluție tampon acid acetic-acetat de sodiu cu pH = 5,6, 1 ml soluție metabisulfit 1% și 2,5 ml soluție de reactiv 0,2% dizolvat în alcool etilic. Se aduc baloanele la semn cu apă distilată. Valorile absorbției au fost citite la 363 nm în cuve de 1 cm față de o soluție martor, preparată în mod analog, dar fără wolfram. Absorbția este direct proporțională cu concentrația în domeniul 0,2—20 μg W(VI)/ml. Valoarea coeficientului molar de absorbție este aproximativ 5 000 $l.mol.^{-1}\ cm^{-1}$.

### Studiul compoziției și stabilității complexului format

Pentru a determina compoziția complexului s-a folosit metoda variațiilor continue a lui Job pentru soluții izomolare. Valorile absorbțiilor au fost citite la lungimea de undă de 400 nm. Rezultatele măsurătorilor pentru soluții izomolare de W(VI) și reactiv de concentrații $1 \cdot 10^{-3}$M, $2{,}5 \cdot 10^{-3}$M și $5 \cdot 10^{-3}$M sînt reprezentate în figura 3. pH-ul soluțiilor este egal cu 5,6.

După cum se observă în fig. 3 raportul de combinare este W(VI)/ /Reactiv = 1/2.

Pentru determinarea constantei de instabilitate s-a folosit metoda Job pentru soluții neizomolare și raport de combinare M/R = 1/2. În tabelul 1 se dau valorile constantelor de instabilitate calculate pentru acest raport.

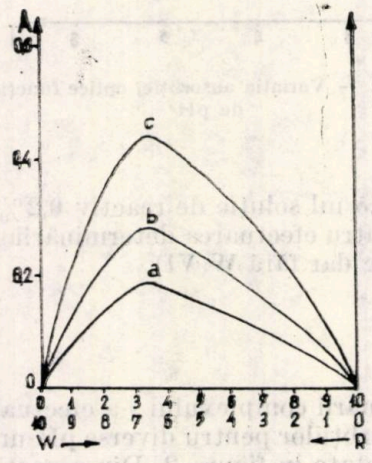



Fig. 3. — Metoda variațiilor continue a lui Job pentru soluții echimoleculare.
a) $C = 1{,}0 \cdot 10^{-3}$ M
b) $C = 2{,}5 \cdot 10^{-3}$ M
c) $C = 5{,}0 \cdot 10^{-3}$ M

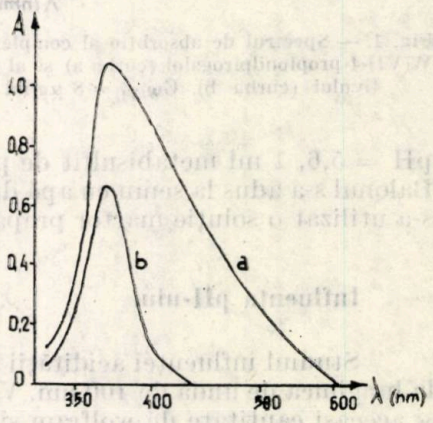



Fig. 4. — Spectrele de absorbție ale complecșilor Mo(VI) (curba a) și W(VI) (curba b) cu reactivul 4-propionilpirogalol.
$C_{Mo(VI)} = C_{W(VI)} = 8$ μg/ml; pH = 5,6

*Tabelul 1*

| C | p | X | K | $K_m$ |
|---|---|---|---|---|
| $1 \cdot 10^{-4}$ M | 2,0 | 0,60 | $0,64 \cdot 10^{-6}$ | |
| $1 \cdot 10^{-3}$ M | 1,5 | 0,55 | $0,35 \cdot 10^{-6}$ | $0,39 \cdot 10^{-6}$ |
| $1 \cdot 10^{-3}$ M | 3,0 | 0,50 | $0,19 \cdot 10^{-6}$ | |

## Studiul interferenței diferiților ioni

Wolframul hexavalent poate fi determinat în prezența ionilor Ni(II), Co(II), Zn(II), Mn(II), Cd(II) pînă la un raport Me/W(VI) de respectiv : 6 ; 6 ; 6 ; 2 ; și 6. Fierul și uraniul interferă în determinări.

Molibdenul hexavalent reacționează cu reactivul 4-propionilpirogalol. În figura 4 este reprezentat spectrul de absorbție al molibdenului și wolframului cu reactivul 4-propionilpirogalol, la aceeași concentrație de metal și valoare de pH. Din această figură se observă că complexul molibdenului cu 4-propionilpirogalol absoarbe la lungimi de undă mai mari decît complexul wolframului cu același reactiv. Aceasta permite determinarea molibdenului în prezența wolframului pînă la un raport Mo(VI)/ /W(VI) = 1/6, lucrînd la lungimea de undă 460 nm. La această lungime de undă absorbția optică pentru complexul W(VI) — 4-propionilpirogalol este zero.

## Concluzii

Wolframul hexavalent formează cu reactivul 4-propionilpirogalol în mediu slab acid (pH = 5,6) un complex colorat în galben.

— Complexul format are maximul de absorbție la lungimea de undă de 363 nm.

— Wolframul, hexavalent poate fi determinat la această lungime de undă în domeniul de concentrație 0,2—20 μg/ml. Valoarea coeficientului molar de absorbție este de aproximativ 5 000 $l.mol^{-1} \cdot cm^{-1}$.

— Raportul de combinare W/Reactiv este 1/2, iar valoarea constantei de instabilitate este $0,39 \cdot 10^{-6}$. Această constantă corespunde pentru complecși cu stabilitate medie.

BIBLIOGRAFIE

1. *M. Vrchlabsky, J. Sommer*, Talanta, 15, 1968, pag. 887
2. *A. I. Busev, T. A. Sokolova*, Zh. Anal. Khim., 23, 1968, pag. 1348
3. *J. Halmekoski*, Suomen Kem., 35, 1962, pag. 81
4. *T. Shimizu, K. Kato, S. Oyama, K. Hosohara*. Japan Analyst, 15, 1966, pag. 120
5. *J. Horak, A. Okac*, Colln. Czech. Chem. Comm., 29, 1964, pag. 188
6. *Gr. Popa, V. Dumitrescu*, Rev. de Chim., 27, Nr. 5, 1976, pag. 437

**The Spectrophotometric Study of the Complex of W(VI) with 4-propionylpirogalol**

The reaction of W(VI) with 4-propionylpirogalol has been spectrophotometrically studied. At pH = 5,6 and λ = 363 nm, W(VI) can be determined with this reagent in the 0,2—20 μg/ml range. The interference of differents ions were studied. The molar absorption $\varepsilon_M^{363}$ was 5000 $l.mol.^{-1}cm^{-1}$.

## BOOKS

**Marcu, G., Brezeanu, M., Bâteă, A., Bejan, C., Cătuneanu, R., CHIMIE ANORGANICĂ** (Anorganic Chemistry), Editura Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1984, 662 p.

The book is conceptually structured and discussed within several synthetical chapters, by classes of combinations, so that they may get the reader both accustomed to fundamentals on anorganic chemistry and informed about the latest developments in this field. By a comparative handling of the general and common aspects on anorganic chemistry, the authors have permanently taken into account the diversity of elements and substances, so that the book may reflect the variety of characteristic features. At the same time, a few researches on crystallography and coordinative combinations have been developped, with great emphasis on the technological approach of the matter. Thus, the main topic is handled in a broad sense, from technologies of preparing metallic and non-metallic elements to technics for obtaining the most important anorganic compounds, underlying the most efficient procedures concerning industry and national economy, along with practical examples.

**Floarea, O., Dima, R., PROCESE DE TRANSFER DE MASĂ ŞI UTILAJE SPECIFICE** (Mass Transfer Processes and Specific Assemblies), Editura Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1984, 416 p.

The first chapter of the book deals with theoretical fundamentals on mass transfer. Thus, specific equations for single- and two-phases mass transfer are deduced and also solved for more frequent cases.

In the second chapter, the authors present procedures of separation by diffusion, as well as their specific assemblies and estimation fundamentals.

**Baltă Petru, TEHNOLOGIA STICLEI** (Glass Technology), Editura Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1984, 423 p.

The book contains three chapters : 1. The vitreous state of matter and glass properties; 2. Chemical and physical fundamentals on glass technology; 3. Technology of several glass products.

Among the various structural theories elaborated in the course of time, the authors chose the polymer theory which is naturally brought forward out of so many sources of information, permitting a direct and thorough understanding of many scientific and technical matters. These data, most of them achieved by the teaching staff of the Department of Silicates Technology and Oxidative Compounds in the Bucharest Polytechnic Institute, outline the main perspective to get a many-sided profound correlation between the glass properties and their structure.

The book also contains diagrams and concrete values tables of several useful properties, as well as pieces of information on the estimation of several frequently used dimensions.

**Becherescu, D., Cristea, V., Marx, F., Menessy, I., Winter, F., CHIMIA STĂRII SOLIDE** (The Solid State Chemistry), 1, Editura Ştiinţifică şi Enciclopedică, Bucureşti, 1983, 711 p.

The book is dealing with topics of laws and causes governing the structural organization and the solid phases transformations.

The authors have been highly interested in underlying the relationship among composition — structure — properties.

The first volume includes the following chapters : The solid aggregation state of matter; The crystalline solid state; Uncrystalline solids; Solid heterogeneous units; The formation of solid phases; Elementary processes in solid state; Transformations into the solid state; Physical and chemical transformations implying the modification of the aggregation state.

**Balaban, A. T., Banciu, M., Pogany, T., APLICAȚII ALE METODELOR FIZICE ÎN CHIMIA ORGANICĂ** (Applications of Physical Methods in Organic Chemistry), Editura Științifică și Enciclopedică, București, 1983, 287 p.

This book may be considered as an applied extension of the title „Physical Methods in Organic Chemistry", issued in 1972, at the same publishing house.

The first part of the book is concisely dealing with characteristics of the five basic spectral methods applied in organic chemistry, insisting upon their utility to structure explanations. The respective chapters are accompanied by a lot of spectral data tables. A special chapter presents, in correlation, the utility of the methods mentioned above to structural functions.

The second part of the book presents the spectra of 60 organic compounds. When choosing the examples, the authors observed the including of all important classes of organic compounds, used in laboratory and industry. There are also a few examples of compounds reflecting the research work of the staff to which the authors belong, also including the application of the graphs theory to the structure systematic explanation.

For a part of these substances, they offer a complete solution of the structure function on the enclosed spectra basis, while for the other part, they only present spectra and show the reader how to find out the solution by himself.

**I. Teoreanu, N. Ciocea, A. Bărbulescu, N. Ciontea, TEHNOLOGIA PRODUSELOR CERAMICE ȘI REFRACTARE** (The Technology of Ceramic and Refractory Products), 2 vol., Editura Tehnică, București, 1985, 87 lei.

This book presents the technics and processes for obtaining ceramic and refractory products, as well as their properties determined by their structural, technological and exploitation features.

Contents

First volume „The Technology of Ceramic Products: Solid body structural elements; Raw materials for ceramic and refractory products; Ceramic processes and technological operations; Properties of ceramic and refactory materials; Traditional ceramic materials and products; Modern ceramic materials and products.

Second Volume „The Technology of Refractory Products": Traditional refractory Products; Traditional refractory materials and products; Modern refractory materials and products; High temperature unfashioned products; Thermo-insulating materials and products; Fibrons composite products; Abrasiev.

## IN PRINT

**Bratu, E., OPERAȚII UNITARE ÎN INGINERIA CHIMICĂ** (Unitary operations in chemical engineering). 3rd volume, Editura Tehnică, București, 1985, 18 publisher's sheets

This is the last volume of the work with the same title, and a continuation of the first two volumes, issued in 1983 and 1984, and it deals with the diffusion operations.

From the summary : Diffusion : Absorption; Distillation and Rectification, Fluidization; Transfer Processes.

The work is well systematized, clear, concise and it is accompanied by numerous calculus examples.

It is addressed to the chemical industry engineers (in the fields of research, design and production), as well as to the students of the Chemical and Mechanical Technology Faculties. This work will also be of utility to the engineers already working in the crude processing, pharmaceutical, and food production industries.

**Balaban, A. T. et al., MARKED AND RADIOPHARMACEUTICAL COMPOUNDSWITH APPLICATIOSNIN THE NUCLEAR MEDICINE** (In English), Editura Academiei R. S. Romania, 1985, 57 publisher's sheets

This revised and bettered up-to-day version of the Romanian edition issued in 1979, is published as a co-editing work together with the J. Wiley and Sons publishing house.

This work is divised into four parts which are respectively dealing with: Radioisotopes; Marked and radiopharmaceutical compounds; Radiopharmaceutical preparations with diagnosis application in medicine; Analysis methods *in vitro* using marked and radiopharmaceutical compounds; Applications of the radioimuneanalysis in the human medicine.

## TEZE DE DOCTORAT SUSȚINUTE ÎN 1984—1985

*Biayi Kandolo* — α'-(N-amino), α'-(N-lactamo)-Xileni. (9.II.1984)

*Gheorghe Spiridon Moga* — Sinteza și studiul proprietăților fizico-chimice ale unor azo și azoxi-derivați. (10.III.1984)

*Miron Teodor Căproiu* — Noi radicali liberi stabili derivați de la 3,5-Di-T-Butilanilină. (23.III.1984)

*Ioan Fazakas* — Determinarea unor microelemenți din apele minerale carbogazoase din arcola mofetică a eruptivului Calimani—Harghita prin spectroscopie atomică.(23.III.1984)

*Alexandra Vasu* — Extracția selectivă a unor elemente din soluri cu agenți din complexare (13.IV.1984)

*Iosif Lingvay* — Metode electrochimice și tehnologia dispozitivelor semiconductoare cu siliciu (7.IV.1984)

*Vasile Săvulescu* — Mărirea gradului de utilizare a clorurii de sodiu în procesul fabricării carbonatului de sodiu. (28.IV.1984)

*Victoria Aldea* — Combinații complexe ale unor metale tranziționale 3d cu liganzi care au acțiune farmacodinamică. (15.IV.1984)

*Elena Dimitriu* — Caracterizarea fizico-chimică a unor medii lichide din date de propagare a undelor ultrasonore. (30.V.1984)

*Olga Cuza* — Condensarea izobutiraldehidei cu compuși cu hidrogen activ. (9.VI.1984)

*Rodica Adriana Vlad* — Transpoziții în sisteme policiclice. (23.VI.1984)

*Rodica Elena Chirilă* — Cercetări privind poluarea solului cu produși organofosforici. (23.VI. 1984)

*Valeriu Atanasiu* — Contribuții la analiza biochimică a acidului folic. Metode histo și citochimice de identificare și determinare a acidului folic. (25.VI.1984)

*Claude Singer* — Modele stocastice ale reactoarelor chimice. (29.VI.1984)

*Eugen Cornilescu* — Sinteze și proprietățile catalitice ale enzimelor imobilizate pe suport solid. (4.VII.1984)

*Ahmed Omran Mokhallalati* — Senzori electrochimici în controlul poluării apelor (4.VII.1984)

*Alina Doina Idriceanu* — Influența îngrășămintelor chimice asupra conținutului de zinc și a calității recoltei la porumb. (7.VII.1984)

*Anwar El Sayed Ahmed El Sheikh* — Insecticide alchil și arilcarbanice (7.VII.1984)

*Magdalena Momirlan* — Contribuții la studiul oxidării titanului și a unor aliaj de titan. (13.IX. 1984)

*Tawfik Hassan Gonda Rakha* — Contribuții la chimia analitică a zirconiului. (15.X.1984)

*Iuliu Nicolae* — Inhibitori organici nevolatili pentru protecția suprafețele metalice împotriva coroziunii atmosferice. (23.X.1984)

*Mahomed Magdy Khalil* — Combinații complexe ale eterilor coroană. (12.XII.1984)

*Călin Sergiu Stoicescu* — Studiul polimerizării unor compuși vinilici cu nucle eheterociclice. (9.III.1985)

*Mihaela Camelia Mihai* — Studiul transferului de masă în lichide nenewtoniene (22.III.1985)

*Grigore Bogza* — Controlul optimal al reactoarelor chimice (22.III.1985)

*Ursula Lucia Bologa* — Radicali liberi aminil capto-dativi și aminiloxidici (23.III.1985)

*Adel Abd El Hamid Mansour* — Sinteza și studiul unor compuși heterociclici organici cu posibilă acțiune biologică (8.IV.1985)

*Ahmed Omran Mokhallati* — Senzori electrochimici în controlul poluării apelor (4.VII.1985)

**BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC BUCUREŞTI**
**ELECTRONICA, ENERGETICA, AUTOMATICA-CALCULATOARE, ELECTRONICA, MECANICA, CONSTRUCŢII DE MAŞINI TRANSPORTURI-AERONAVE, CHIMIE, METALURGIE**

apare în continuarea vechilor periodice ştiinţifice : „Bulletin de Mathématiques et de Physiques pures et appliquées", „Buletinul Politehnicei din Bucureşti" şi „Buletinul Institutului politehnic „Gheorghe Gheorghiu-Dej" Bucureşti".

Organizat pe baze noi, el reflectă în primul rînd activitatea ştiinţifică a corpului didactic din institut. În limita spaţiului disponibil, se pot publica şi lucrări ştiinţifice ale colaboratorilor din afara institutului.

Corespondenţa privind articolele, schimburile de publicaţii şi abonamentele se fac pe adresa institutului.

**BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC BUCUREŞTI**
**ЭЛЕКТРОТЕХНИКА, ЭНЕРГЕТИКА, АВТОМАТИКА-СЧЕТНО-ВЫЧИСЛИТЕЛЬНЫЕ МАШИНЫ, ЭЛЕКТРОНИКА, МЕХАНИКА, МАШИНОСТРОЕНИЕ, ТРАНСПОРТ — САМОЛЕТОСТРОЕНИЕ ХИМИЯ, МЕТАЛУРГИЯ**

продолжает прежних научных периодических журналов. „Bulletin de Mathématiques et de Physique pures et appliquées", „Buletinul Politehnicei din Bucureşti" и „Buletinul Institutului politehnic „Gheorghe Gheorghiu-Dej" Bucureşti".

Составленный на новых основах, он отражает в первую очередь научную деятельность преподавательского состава Бухарестского политехнического института. В пределах возможностей будут опубликоваться и научно-исследовательские работы специалистов извне.

Переписка, обмен периодическими изданиями и подписка производятся по адреску института.

**BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC BUCUREŞTI**
**ELECTROTECHNICS, ENERGETICS, AUTOMATIC CONTROL-COMPUTERS, ELECTRONICS, MECHANICS, MACHINE BUILDING, TRANSPORT-AERONAUTICS, CHEMISTRY, METALLURGY**

The Bulletin continues the old scientific periodicals : „Bulletin de Mathématiques et de Physique pures et appliquées", „Buletinul Politehnicei din Bucureşti" and „Buletinul Institutului politehnic „Gheorghe Gheorghiu-Dej" Bucureşti".

Organized on a new basis, it primarily reflects the scientific activity of the academic staff from Institute. Researchers from outside the institute can also publish their papers within the available space.

The correspondance regarding the articles, change of publications and subscriptions are sent to the following address.

**BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC BUCUREŞTI**
**ELECTROTECHNIQUE, ENERGETIQUE, AUTOMATIQUE-ORDINATEURS, ELECTRONIQUE, MECANIQUE, CONSTRUCTIONS MECANIQUES, TRANSPORTS-AERONAUTIQUE, CHIMIE, METALLURGIE**

continues les anciens périodiques scientifiques : „Bulletin de Mathématiques et de Physique pures et appliquées", „Buletinul Politehnicei din Bucureşti" et „Buletinul Institutului politehnic „Gheorghe Gheorghiu-Dej" Bucureşti".

Organisé sur de nouveaux principes il reflète tout d'abord l'activité scientifique du corps enseignant de l'Institut. Dans la limite de l'espace disponible on peut y publier aussi les travaux scientifiques des collaborateurs de l'extérieur.

L'adresse pour la correspondance concernant les articles, les échanges de publications et les abonnements est :

**INSTITUTUL POLITEHIC BUCUREŞTI**
**ROMÂNIA**

Splaiul Independenţei nr. 313
Căsuţa Poştală nr. 2356

1986 AUG 4

Lei 70